

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**Instituto de Ciências Exatas**

**Departamento de Química**

Júlia de Barros Dias Moreira

**CATALISADORES HETEROGÊNEOS DE COBALTO E NIÓBIO SUPORTADOS  
EM CARVÃO HIDROTERMAL PARA OBTENÇÃO DE BIO-HIDROCARBONETOS  
A PARTIR DO HIDROPROCESSAMENTO CATALÍTICO DO ÁCIDO OLEICO**

Belo Horizonte

2021

UFMG/ICEX/DQ. 1.434  
D. 776

Júlia de Barros Dias Moreira

**CATALISADORES HETEROGÊNEOS DE COBALTO E NIÓBIO SUPORTADOS  
EM CARVÃO HIDROTERMAL PARA OBTENÇÃO DE BIO-HIDROCARBONETOS  
A PARTIR DO HIDROPROCESSAMENTO CATALÍTICO DO ÁCIDO OLEICO**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof<sup>ª</sup> Dr. Vânia Márcia Duarte Pasa

Belo Horizonte  
2021

Ficha Catalográfica

M838c  
2021  
D  
Moreira, Júlia de Barros Dias  
Catalisadores heterogêneos de cobalto e nióbio suportados em carvão hidrotermal para obtenção de bio-hidrocarbonetos a partir do hidroprocessamento catalítico do ácido oleico [manuscrito] / Júlia de Barros Dias Moreira. 2021.  
102 f. : il.

Orientadora: Vânia Márcia Duarte Pasa.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses. 2. Catalisadores de cobalto - Teses. 3. Carbonização - Teses. 4. Catálise heterogênea - Teses. 5. Isomerização - Teses. 6. Biocombustíveis - Teses. 7. Raios X - Difração - Teses. 8. Espectroscopia de infravermelho - Teses. 9. Microscopia eletrônica - Teses. 10. Hidrocarbonetos - Teses. I. Pasa, Vânia Márcia Duarte, Orientadora. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



**"Catalisadores Heterogêneos de Cobalto e Nióbio Suportados Em Carvão Hidrotermal Para Obtenção de Bio-hidrocarbonetos A Partir do Hidroprocessamento Catalítico do Ácido Oleico"**

**Júlia de Barros Dias Moreira**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Vânia Márcia Duarte Pasa - Orientadora  
UFMG

Prof. Fabiano Vargas Pereira  
UFMG

Prof. Marcos Juliano Prauchner  
UNB

Belo Horizonte, 15 de março de 2021.



Documento assinado eletronicamente por **Marcos Juliano Prauchner, Usuário Externo**, em 16/03/2021, às 10:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fabiano Vargas Pereira, Membro de comissão**, em 08/04/2021, às 11:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Vanya Marcia Duarte Pasa, Professora do Magistério Superior**, em 08/04/2021, às 15:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0612721** e o código CRC **1AE659EC**.

---

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e ao Universo por guiar meus caminhos até aqui.

À minha família, especialmente aos meus pais, Cristina e Francisco, que nunca mediram esforços para garantir que eu alcançasse meus objetivos e que serviram de exemplo de força, amor e perseverança. Espero poder retribuir todo apoio, amor e oportunidade me deram. À minha irmã Alice, pela amizade e companheirismo.

À minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vânia Márcia Duarte Pasa, pela oportunidade, orientação, suporte, ensinamentos, confiança, apoio e exemplo. Minha gratidão por sempre acreditar em mim e no meu potencial.

Aos colegas e funcionários do LEC/UFMG pelo convívio. Em particular à Sônia, à Rosângela, à Virgínia, ao Marcus, ao Pedro, à Poliana, à Mariana, ao Danniell, à Regiane, ao Henrique e ao Júlio pelas análises, ajuda e amizade. Aos meus queridos colegas e amigos de laboratório: Yara, Flávia, Núbia, Yuri, Pollyanna, Thales, Cris, Kelly e Rose pelo companheirismo, vivência, conhecimentos compartilhados e risadas que fizeram a caminhada até aqui ser mais leve e mais divertida. Às professoras Renata e Camila pelo apoio, convívio e exemplo. Sem todos vocês, essa dissertação não aconteceria. Sou eternamente grata por toda contribuição.

A cada professor da Universidade Federal de Minas Gerais e dos tempos de escola, por todo conhecimento e contribuição para minha formação acadêmica. Aos funcionários do Departamento de Química pela realização das análises e convivência.

A todos os meus amigos da vida e familiares que me acompanharam durante esta jornada, pelo carinho, companheirismo e amizade. Ao meu namorado, Pedro, pela paciência, incentivo, companheirismo, amor e por me apoiar e estar ao meu lado sempre.

Ao CNPq, pela bolsa de mestrado concedida e à CAPES, pelo apoio financeiro.

E finalmente, a todos que direta ou indiretamente estiveram envolvidos na realização deste trabalho.

Muito obrigada!

## RESUMO

Os biocombustíveis *drop-in* são bio-hidrocarbonetos, como o diesel verde e o bioquerosene de aviação, que apresentam mesma composição química que os combustíveis de petróleo. Podem ser usados sem a necessidade de mudanças em estruturas desenvolvidas para os combustíveis fósseis, como motores, turbinas e tanques de armazenamento. Nessa dissertação, estudaram-se a síntese, caracterização e avaliação da atividade catalítica de catalisadores de cobalto e cobalto/nióbio suportados em carbono para a desoxigenação do ácido oleico, como composto modelo. Os catalisadores foram sintetizados utilizando diferentes métodos, incluindo uma síntese hidrotermal *one-pot*, na qual ocorrem simultaneamente a carbonização do precursor de cobalto e a impregnação do metal de interesse. A síntese *in situ* do fosfato de nióbio também foi proposta e estudada, comparando a utilização de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  como agentes fosforados. A caracterização dos catalisadores foi feita por diferentes técnicas, como difração de raios-X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X. A performance catalítica dos materiais foi avaliada a partir de várias reações em batelada, a 350 °C, 30 bar de  $\text{H}_2$  por 3h, utilizando-se 10 % m/m de catalisador. Os resultados mostraram que a síntese hidrotermal *one-pot* foi eficiente para produzir um catalisador de cobalto muito ativo para a desoxigenação catalítica, com 100 % m/m de conversão resultando em um produto líquido composto apenas por hidrocarbonetos. Por outro lado, a síntese *one-pot* dos materiais de cobalto e nióbio resultou em catalisadores com baixas conversões, uma vez que a presença de espécies de nióbio parece reduzir a disponibilidade dos sítios ativos de cobalto. Além disso, os tratamentos com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  resultaram na lixiviação do cobalto e na formação de fosfato de cobalto, respectivamente, também reduzindo a disponibilidade de sítios metálicos ativos. Entretanto, a síntese prévia do fosfato de nióbio sobre o suporte de carbono seguida da impregnação incipiente de cobalto resultou em um catalisador que atingiu 100 % m/m de conversão e rendimento em hidrocarbonetos nos produtos líquidos. A quantidade de sítios ácidos de Bronsted presentes no catalisador sintetizado pelo tratamento com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e posteriormente impregnado com cobalto foi suficiente para que reações de isomerização ocorressem, produzindo cerca de 3,5 % m/m de isoalcanos. Mesmo que em baixa extensão, estas reações são responsáveis por melhorar as propriedades a frio dos produtos sintetizados.

**Palavras-chave:** Síntese de catalisadores. Carbonização hidrotermal. Catálise heterogênea. Desoxigenação. Isomerização.

## ABSTRACT

Drop-in biofuels are bio-hydrocarbons, like green diesel and bio-jet fuel, which have the same chemical composition as fuels derived from petroleum. As a result, they can be used without changes in structure that already exists to fossil fuels, like motors, turbines, and tanks. That is why drop-in biofuels appear as a more effective alternative to conventional biofuels. In this thesis, it was proposed the synthesis, characterization, and evaluation of novel carbon-supported cobalt and cobalt-niobium catalysts to produce bio-hydrocarbons from a model compound, the oleic acid. The catalysts were synthesized by different methods, including a one-pot hydrothermal method, in which both carbonization and impregnation of metals occurred simultaneously. The niobium phosphate in-situ synthesis was also studied, comparing the utilization of phosphoric acid and ammonium dihydrogen phosphate as phosphorous precursors. The catalysts characterization was made by different techniques, such as X-ray diffraction, infrared spectroscopy, transmission electron microscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. The catalytic performance was studied by several batch reactions, at 350 °C, 30 bar of H<sub>2</sub> during 3h, using 10 %wt of catalyst. The characterization and reaction results showed that the hydrothermal one-pot synthesis is efficient to produce very active cobalt-based catalysts, with 100 %wt conversion resulting in a liquid product composed only by hydrocarbons. On the other hand, the one-pot synthesis of cobalt-niobium catalysts resulted in catalysts with low conversion rates, since the niobium species presence seems to reduce the availability of active cobalt sites. Furthermore, the treatment with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> resulted in the leaching of cobalt and in the production of cobalt phosphate, respectively. However, the previous synthesis of niobium phosphate over the carbon support followed by the incipient impregnation of cobalt resulted in a bifunctional catalyst, also with 100 %wt conversion and yield in hydrocarbons. Insights into the acidity of these catalysts were made and discussed, and it was concluded that the amount of Bronsted sites produced in the cobalt-niobium catalyst, produced by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> treatment, were capable to promote, even that in low extent, cracking and isomerization reactions, resulting in a product with about 3.5 %wt of branched alkanes.

**Key-words:** Catalysts synthesis. Hydrothermal carbonization. Heterogeneous catalysis. Deoxygenation. Isomerization.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais rotas de produção de biocombustíveis drop-in. Os processos marcados com asterisco (*) são aqueles certificados pelas ASTM, na norma D7566-20, para produção de bioquerosene de aviação. ....	25
Figura 2. Principais mecanismos de desoxigenação catalítica de ácidos graxos.....	28
Figura 3. Esquema ilustrativo da síntese <i>one-pot</i> de nanocompósitos de metais e carbono a partir da carbonização hidrotermal. ....	34
Figura 4. Fluxograma da síntese dos catalisadores de cobalto. ....	40
Figura 5. Fluxograma da síntese dos catalisadores de cobalto e nióbio. ....	43
Figura 6. Difrátogramas de raios-X dos catalisadores de cobalto (a) e dos catalisadores de cobalto e nióbio (b) sintetizados. ....	53
Figura 7. Espectros de transmissão na região do infravermelho médio para os catalisadores de cobalto obtidos em pastilha de KBr. ....	55
Figura 8. Espectros de transmissão na região do infravermelho médio para os catalisadores de cobalto e nióbio obtidos em pastilha de KBr. ....	57
Figura 9. Micrografias dos catalisadores de cobalto obtidas por MET e distribuição de tamanho de partículas. ....	59
Figura 10. Micrografias dos catalisadores de cobalto e nióbio obtidas por MET. ....	61
Figura 11. Espectros amplos de XPS dos catalisadores sintetizados. ....	63
Figura 12. Espectros de XPS deconvoluídos na região da energia de ligação de C1s dos catalisadores de cobalto suportado em carbono. ....	66
Figura 13. Espectros de XPS deconvoluídos na região da energia de ligação de C1s dos catalisadores de cobalto e nióbio suportados em carbono. ....	67
Figura 14. Espectros de infravermelho dos produtos das reações com solvente (decano) e catalisadores de cobalto (condições reacionais 30 bar de H <sub>2</sub> , 350 °C, 3h, 10 %m/m de catalisador).....	69
Figura 15. Espectros de transmissão na região do infravermelho médio obtidos para os produtos das reações realizadas sob pressão de 30 bar de H <sub>2</sub> , a 350 °C, durante 3h, sem a utilização de solvente.....	72
Figura 16. Distribuição normalizada em hidrocarbonetos para os produtos obtidos identificados por CG-EM, considerando o tamanho da cadeia carbônica.....	77
Figura 17. Esquema da cadeia de reações proposta para os catalisadores Co <sub>3</sub> /CH <sub>op</sub> , CoNbP1/CH <sub>iw</sub> e CoNbP2/CH <sub>iw</sub> . ....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais produtores de biocombustíveis <i>drop-in</i> no mundo (IEA BIOENERGY; RICHTER et al., 2018). .....	26
Tabela 2. Códigos dos catalisadores com cobalto de acordo com os métodos e condições de síntese utilizados. ....	40
Tabela 3. Códigos para os catalisadores bifuncionais de cobalto e fosfato de nióbio de acordo com os métodos de síntese utilizados. ....	43
Tabela 4. Códigos das reações realizadas com 30 bar de H <sub>2</sub> , à temperatura de 350 °C, durante 3h. ....	48
Tabela 5. Teores de cobalto e nióbio obtidos para os catalisadores sintetizados. ....	51
Tabela 6. Porcentagens atômicas dos elementos Co, O, N, Nb e P, nas superfícies dos catalisadores determinadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X. ....	64
Tabela 7. Atribuições dos picos deconvoluídos do espectro C1s às diferentes espécies de carbono de acordo com as energias de ligações, de acordo com ATKINSON et al. (2013) e DESIMONI et al. (1990). ....	65
Tabela 8. Composição dos produtos e conversão das reações realizadas na presença de solvente (decano), a 350 °C, 30 bar de H <sub>2</sub> , por 3h com 10 %m/m de catalisador. ....	70
Tabela 9. Composição dos produtos e conversão das reações realizadas na ausência de solvente, a 350 °C, 30 bar de H <sub>2</sub> , por 3h com 10 % m/m de catalisador. ....	74
Tabela 10. Rendimentos em hidrocarbonetos nos produtos líquidos determinados a partir dos resultados de CG-EM. ....	76
Tabela 11. Distribuição normalizada de HCs em lineares saturados, ramificados saturados e insaturados determinads para os produtos obtidos nas reações na ausência de solvente. ....	78

## LISTA DE ABREVIATURAS

AGL – Ácido graxo livre

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

BioQAv – Bioquerosene de aviação

CG-EM – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

CH – Carbonização hidrotermal

DCO – Descarbonilação

DCO<sub>2</sub> – Descarboxilação

DRX – Cifração de raios-X

HC – Hidrocarboneto

HDO – Hidrodesoxigenação

HEFA – Hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos

HVO – Óleo vegetal hidrotratado (do inglês *hydrotreated vegetable oil*)

IV - Infravermelho

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

TGL – Triglicerídeo

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b> .....	<b>15</b>
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
<b>3</b>	<b>JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>16</b>
<b>4</b>	<b>CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>18</b>
4.1	BIOCOMBUSTÍVEIS CONVENCIONAIS: ETANOL E BIODIESEL.....	18
4.2	BIO-HIDROCARBONETOS: OS BIOCMBUSTÍVEIS <i>DROP-IN</i> .....	20
4.2.1	<i>Diesel verde</i> .....	21
4.2.2	<i>Bioquerosene de aviação (BioQAv)</i> .....	22
4.3	HIDROPROCESSAMENTO DE ÉSTERES E ÁCIDOS GRAXOS (HEFA).....	24
4.3.1	<i>Catalisadores</i> .....	29
<b>5</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>37</b>
5.1	SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	37
5.1.1	<i>Síntese dos catalisadores de cobalto suportado em carbono via carbonização hidrotermal</i> .....	37
5.1.2	<i>Síntese dos catalisadores de cobalto suportado em carbono via impregnação incipiente</i> .....	38
5.1.3	<i>Síntese dos catalisadores bifuncionais de cobalto e fosfato de nióbio suportados em carbono</i> .....	41
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES SINTETIZADOS.....	44
5.2.1	<i>Determinação do teor de cobalto nos catalisadores por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS/MS)</i> .....	44
5.2.2	<i>Espectroscopia de fluorescência de raios-X</i> .....	44
5.2.3	<i>Difração de raios-X (DRX)</i> .....	45
5.2.4	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio</i> .....	45
5.2.5	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i> .....	45
5.2.6	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)</i> .....	46
5.3	TESTES CATALÍTICOS.....	46
5.3.1	<i>Reações de desoxigenação do ácido oleico com os catalisadores de cobalto suportado em carbono</i> .....	46

5.3.2	<i>Reações de desoxigenação do ácido oleico com os catalisadores bifuncionais de cobalto e fosfato de nióbio suportados em carbono</i>	48
5.3.3	<i>Caracterização dos produtos</i>	49
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>51</b>
6.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	51
6.1.1	<i>Determinação dos teores de cobalto e nióbio nos catalisadores</i>	51
6.1.2	<i>Difração de raios-X (DRX)</i>	52
6.1.3	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio (IV)</i>	54
6.1.4	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i>	58
6.1.5	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)</i>	62
6.2	TESTES CATALÍTICOS	69
6.2.1	<i>Estudo da atividade catalítica para reações de desoxigenação do ácido oleico dos catalisadores sintetizados</i>	69
6.2.2	<i>Composição dos produtos</i>	75
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>81</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>83</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>94</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A substituição parcial ou total de energias não renováveis por energias limpas aparece como um dos principais caminhos para se alcançar um desenvolvimento sustentável e ambientalmente correto em âmbito mundial, de maneira a reduzir a dependência de recursos fósseis e a emissão de gases de efeito estufa e de outros poluentes atmosféricos (PATTANAIK; MISRA, 2017). Os biocombustíveis se destacam como alternativas de curto prazo, mas há a necessidade de desenvolvimento de conhecimento e tecnologia para viabilizar a produção e a utilização destes em larga escala, o que se caracteriza como uma das principais demandas atuais do setor energético.

Dentre os biocombustíveis que já são produzidos pode-se citar o bioetanol e o biodiesel, que apresentam estruturas químicas oxigenadas, o que resulta em propriedades físico-químicas diferentes quando comparados aos combustíveis fósseis, como o menor valor de poder calorífico e, conseqüentemente, de densidade energética, maior higroscopicidade e menor estabilidade (OH et al., 2018). Já os biocombustíveis *drop-in*, não oxigenados, como o bioquerosene de aviação e o diesel verde, são bio-hidrocarbonetos líquidos e, por isso, apresentam estruturas químicas similares aos combustíveis de petróleo. Apresentam propriedades físico-químicas equivalentes aos fósseis, podendo ser utilizados em maiores quantidades em blendas ou puros em motores e infraestruturas já existentes sem a necessidade de realização de alterações significativas (KARATZOS et al., 2017). Dentre os principais processos de conversão de biomassa em bio-hidrocarbonetos reportados na literatura, ressalta-se o hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos, processo no qual ocorre a remoção do oxigênio de moléculas da matéria prima, como óleos e ácidos graxos. Estas reações ocorrem na presença de  $H_2$  e de um catalisador, a altas pressões e temperaturas, o que eleva o custo do biocombustível (ARUN; SHARMA; DALAI, 2015; GUTIÉRREZ-ANTONIO et al., 2017).

Os catalisadores são essenciais para que as reações ocorram com elevada extensão e seletividade, em condições específicas de processo. Dentre os catalisadores mais estudados para desoxigenação dos materiais graxos usados como matérias prima na rota HEFA (Hydroprocessed Esters and fatty Acids), podem-se destacar os metais nobres, como paládio e platina, metais sulfurados, outros metais como níquel e cobalto (ARUN; SHARMA; DALAI, 2015; PATTANAIK; MISRA, 2017).

O cobalto se destaca por apresentar altas conversões e rendimentos em hidrocarbonetos, além de ser um metal alternativo aos metais nobres. Já os compostos de nióbio, principalmente óxidos e fosfatos, apresentam características interessantes para sua aplicação catalítica em reações de desoxigenação, isomerização e craqueamento, como propriedades ácidas e redox. A combinação de sítios metálicos com sítios ácidos, a fim de se obterem catalisadores bifuncionais capazes de realizar reações de desoxigenação, craqueamento e isomerização simultaneamente, pode ser feita pela impregnação de metais sobre suportes com propriedades ácidas, como zeólitas e carvões ativados funcionalizados (GALADIMA; MURAZA, 2015; WANG et al., 2014).

Os materiais carbonáceos são frequentemente utilizados como catalisadores ou suportes. Dentre os inúmeros tipos de sólidos de carbono, ressaltaremos o carvão hidrotermal, produzido pela carbonização hidrotermal, na qual o precursor orgânico é aquecido a temperaturas que variam de 180 a 250 °C, na presença de água, em atmosfera inerte (NIZAMUDDIN et al., 2017; ZHANG et al., 2019). Os carvões obtidos a partir desse método geralmente são ricos em grupos superficiais funcionais, apresentando caráter hidrofílico e grande potencial para a obtenção de catalisadores, uma vez que essas funcionalidades podem atuar como sítios ativos, bem como facilitar a funcionalização do carvão com outras grupos ou partículas, como as metálicas (HU; ZHU; YU, 2013; ZHANG et al., 2019). Além disso, a carbonização hidrotermal abre as portas para a síntese de partículas metálicas suportadas em materiais de carbono via método *one-pot*. Esse método caracteriza-se pela ocorrência simultânea do processo de carbonização e impregnação dos íons inorgânicos, apresentando além da óbvia vantagem de realizar diversos processos em uma única etapa, potencial para produzir em larga escala novos catalisadores de elevada complexidade e eficiência (HU; ZHU; YU, 2013).

Considerando o exposto, este trabalho propõe o estudo da síntese, a partir de diferentes métodos, de materiais de cobalto e nióbio suportados em carvão hidrotermal, a serem testados como catalisadores do hidroprocessamento do ácido oleico para produção de hidrocarbonetos. Ressalta-se que os catalisadores produzidos neste trabalho são inéditos, seja pelo precursor e/ou rota de síntese, apresentando potencial para serem utilizados em escala industrial para a produção de biocombustíveis *drop-in*.

## 2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo sintetizar, caracterizar e estudar a atividade catalítica de catalisadores a base de cobalto e nióbio suportados em bio-carvão para produção de bio-hidrocarbonetos lineares e ramificados, em única etapa via hidroprocessamento catalítico, utilizando ácido oleico como composto modelo.

### 2.1 Objetivos específicos

- Utilizar o endocarpo da Macaúba como precursor lignocelulósico de carvão hidrotermal, a ser utilizado como suporte de catalisadores;
- Sintetizar catalisadores de cobalto suportado em carbono a partir de método de carbonização hidrotermal ou impregnação *one-pot*, bem como a partir de método de impregnação convencional;
- Sintetizar catalisadores bifuncionais de cobalto e fosfato de nióbio suportados em carbono, a partir de diferentes métodos de síntese e utilizando  $H_3PO_4$  e  $NH_4HPO_4$  como precursores de fosfato;
- Caracterizar e estudar as atividades catalíticas dos catalisadores para desoxigenação e isomerização do ácido oleico e discutir a influência do método de síntese empregado nas características finais dos catalisadores;
- Estudar a dependência da disponibilidade de  $H_2$  dos catalisadores de cobalto nas reações de desoxigenação realizadas a partir da variação da razão  $H_2$ /ácido oleico.
- Avaliar a composição dos produtos obtidos e discutir os mecanismos de reações favorecidos pelos catalisadores.



### 3 JUSTIFICATIVA

Considerando os esforços mundiais para a descarbonização do planeta e, conseqüentemente, da redução de emissão de poluentes, os biocombustíveis *drop-in* aparecem como alternativa para maior diversificação dos tipos de bioenergia utilizados além de contribuírem para o aumento da participação das energias renováveis na matriz energética mundial. No Brasil, tais biocombustíveis surgem como meio de se alcançar metas estabelecidas em compromissos ambientais como o Acordo de Paris e em política nacionais como o RenovaBio, que tem como um de seus princípios o impulso ao desenvolvimento e à inovação, de maneira a aumentar a competitividade da bioenergia e acelerar o desenvolvimento e inserção de novos biocombustíveis (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2017).

Em um cenário mais específico, o desenvolvimento de tecnologia nacional para produção de um novo substituto para o diesel é de extrema importância para diminuir a dependência de importação desse combustível, de maneira a aumentar a segurança energética do país. Além disso, a produção econômica e ambientalmente viável de bio-hidrocarbonetos é a única alternativa para a atual demanda comercial por biocombustíveis de aviação, devido às rígidas normas estabelecidas para esse tipo de combustível, como as propriedades de desempenho a frio e alto poder calorífico (ASTM INTERNATIONAL, 2020). Essa demanda tende a aumentar nos próximos anos, como resultado das metas estabelecidas pela criação e implantação do programa de compensação e redução de emissão de carbono da aviação internacional (do inglês CORSIA - *Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation*) (ICAO, 2017).

Entretanto, a utilização do bioquerosene de aviação só será efetiva quando esse biocombustível for obtido com preços competitivos em relação aos combustíveis fósseis. Para isso, o desenvolvimento de processos com custos reduzidos é de fundamental importância. Nesse sentido, a utilização de catalisadores alternativos, de baixo preço e eficientes e a utilização de matéria-prima com alta produtividade e barata é essencial para alcançar esse objetivo. A escolha dos constituintes dos catalisadores propostos nesta dissertação baseou-se em suas atividades catalíticas e propriedades já reportadas na literatura e em outros fatores a serem apresentados a seguir. A novidade do trabalho encontra-se na combinação de etapas dos processos de produção e formulação destes catalisadores que levaram a materiais diferenciados e pouco descritos na literatura. Este estudo é continuidade do trabalho de

conclusão de curso (TCC) da mestranda, no qual utilizou-se o carvão vegetal de pirólise lenta e cobalto como sítio catalítico para desoxigenação de óleo da palmeira macaúba. Somado ao cobalto, a presente dissertação, discute também o uso do nióbio, que vem sendo tema de estudo em nosso grupo de pesquisas.

Isso se justifica porque o Brasil é o maior detentor de reservas de nióbio do mundo e, atualmente, o maior produtor de compostos desse metal (CORDEIRO; GARATTONI, 2018). A aplicação de compostos de nióbio como catalisadores está se tornando relevante, principalmente nos últimos anos, dado os promissores resultados reportados para inúmeros tipos de reações de interesse industrial, como as reações de desoxigenação e isomerização (SCALDAFERRI; PASA, 2019a, 2019b; TELES et al., 2018). O cobalto aparece como alternativa de menor custo aos metais nobres apresentando excelentes graus de desoxigenação de óleos e ácidos graxos como reportado na literatura (MOREIRA; REZENDE; PASA, 2020; OCHOA-HERNÁNDEZ et al., 2013; SRIFA et al., 2015). A utilização de um suporte a base de um bio-carvão ativado do endocarpo de Macaúba é vantajosa dos pontos de vista ambiental e econômico, uma vez que este precursor é um resíduo lignocelulósico, advindo de uma palmeira que vem sendo apontada como importante fonte precursora de triglicerídeos para síntese de biocombustível, sendo renovável e de baixo custo.

## 4 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA

### 4.1 Biocombustíveis convencionais: etanol e biodiesel

Definem-se como biocombustíveis aqueles combustíveis obtidos a partir de processos de conversão de biomassa, como a cana de açúcar, milho e oleaginosas; e/ou de resíduos orgânicos, como o bagaço da cana e cascas de frutos (JANDA; KRISTOUFEK; ZILBERMAN, 2011; NAIK et al., 2010). Dentre os biocombustíveis mais utilizados no mercado mundial e brasileiro podem-se citar o bioetanol e biodiesel. De acordo com relatório da Empresa de Pesquisa Energética (EPE), em 2018 o etanol representou 19% da matriz energética do setor de transportes no Brasil, enquanto o biodiesel foi responsável por 4% do suprimento energético (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2019), com grande potencial de crescimento de acordo com o planejamento do país. Tanto o bioetanol quanto o biodiesel são biocombustíveis convencionais, considerando sua ampla aplicabilidade e inserção nos mercados mundiais.

O etanol é um álcool primário de fórmula  $C_2H_6O$  que pode ser obtido via rota química, a partir de hidrocarbonetos insaturados como o eteno, ou via rota bioquímica, pela fermentação de monossacarídeos obtidos de biomassas açucaradas, amiláceas ou lignocelulósicas (NAIK et al., 2010). Nesse último caso, o produto é chamado bioetanol, considerando o caráter das matérias-primas utilizadas. Além disso, o bioetanol pode ser classificado de acordo com o tipo de biomassa aplicado. Denomina-se bioetanol de 1ª geração aquele obtido a partir fermentação de monossacarídeos obtidos a partir da hidrólise de dissacarídeos, como a sacarose proveniente da cana-de-açúcar, ou de amidos, como o amido de milho, sendo essas as biomassas mais utilizadas no Brasil e nos Estados Unidos, respectivamente. Já o bioetanol de 2ª geração ou bioetanol celulósico é obtido a partir de açúcares provenientes de biomassas lignocelulósicas, como os resíduos agroindustriais, o bagaço da cana, e outras culturas não utilizadas com fins alimentícios. Apesar de envolver um processo de produção mais complexo, o bioetanol de 2ª geração aparece como grande alternativa econômica e ambientalmente viável para garantir o aumento da produção e utilização de biocombustíveis no mundo, considerando a aplicação de resíduos e/ou biomassas não alimentícias (JANDA; KRISTOUFEK; ZILBERMAN, 2011) ou seja, podem ampliar a produção sem ampliar as fronteiras agrícolas e não competindo com os alimentos.

O biodiesel é definido como um biocombustível composto por uma mistura monoalquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, obtida a partir da transesterificação de triglicerídeos oriundos de óleo vegetais, residuais e/ou gorduras animais (HOEKMAN et al., 2012). Assim como etanol, o biodiesel pode ser classificado de acordo com o tipo de biomassa e tecnologia utilizada em sua produção, sendo o biodiesel de 1ª geração, obtido via transesterificação alcalina de óleos vegetais como de soja e de palma, o mais produzido e utilizado no mundo hoje em dia. Outros tipos de processo de conversão também podem ser empregados, como a transesterificação ácida e enzimática (SINGH et al., 2019). Óleos residuais e óleos não comestíveis e microalgas também são utilizados como matéria-prima, dando origem a biodiesel de 2ª e 3ª geração, respectivamente. Diferentemente do bioetanol, o biodiesel, por ser uma mistura de compostos, tem propriedades físico-químicas dependentes do perfil graxo da matéria prima bem como do álcool utilizado na sua produção, sendo tamanho da cadeia carbônica e a presença de insaturações um dos fatores que mais influenciam na performance desse tipo de combustível. Portanto, existem vários tipos de biodieseis, com propriedades e impurezas diferentes, o que é um desafio para o mercado consumidor.

Tanto o etanol quanto o biodiesel apresentam estruturas químicas oxigenadas e, por isso, não são quimicamente iguais aos seus análogos fósseis, gasolina e diesel, que são misturas de hidrocarbonetos. A presença de átomos de oxigênio faz com que esses biocombustíveis apresentem desempenho e propriedades físico-químicas diferentes dos combustíveis fósseis, como maior higroscopicidade, menor poder calorífico e menor estabilidade termo-oxidativa (OH et al., 2018; SINGH et al., 2019). Para transpor esses problemas, motores, tanques e outros materiais automotivos devem ser projetados com alterações que permitam a aplicação desses biocombustíveis. Pode-se afirmar que essa barreira já foi vencida pela indústria automobilística no que tange ao uso do etanol, com a criação dos carros *flex fuel*, que permitem a utilização parcial e total desse combustível, uma vez que o etanol não apresenta tantas disparidades além de apresentar algumas vantagens em relação à gasolina, como maior octanagem e menor toxicidade (AGARWAL, 2007; LORA; VENTURINI, 2012). No Brasil, obrigatoriamente, a gasolina C comercializada nos postos deve conter 27 % v/v de etanol anidro. Além disso a comercialização e utilização do etanol hidratado como combustível final é feita por todo o país (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2019)

Já utilização do biodiesel é atualmente limitada à produção de blends com diesel fóssil de no máximo 20% v/v (B20), uma vez que valores maiores podem resultar em

problemas de performance em motores de ciclo Diesel (AGARWAL, 2007). No Brasil, obrigatoriamente, comercializa-se nos postos de combustível o B12, blenda de diesel com adição de 12% em volume de biodiesel (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2020). As principais limitações desse biocombustível são relacionadas às suas propriedades a frio e à sua baixa estabilidade oxidativa, térmica e de armazenamento (DWIVEDI; SHARMA, 2014). A susceptibilidade do biodiesel a reações de oxidação, decomposição térmica e polimerização resulta na formação de depósitos, entupimentos de filtros, dentre outros problemas que comprometem o desempenho do motor (BALL et al., 2018; DO AMARAL; DE REZENDE; PASA, 2020; HASEEB et al., 2011). Além disso, problemas relacionados ao desgaste de materiais, formação de bolsões de água em tanques de armazenamento e proliferação de microrganismos têm sido reportados na literatura (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2015). Nesse sentido, é possível afirmar que existem alguns obstáculos a serem vencidos para que o biodiesel possa ser amplamente utilizado como biocombustível em maiores teores ou em sua totalidade, o que vem incentivando a sua substituição parcial ou total por um biocombustível *drop-in*.

## **4.2 Bio-hidrocarbonetos: os biocombustíveis *drop-in***

Os denominados biocombustíveis *drop-in*, como o diesel verde e o bioquerosene de aviação, surgem como uma alternativa aos biocombustíveis tradicionais oxigenados, em substituição ao diesel fóssil ou querosene de aviação, respectivamente. Estes são compostos majoritariamente por diversos hidrocarbonetos (HCs) de origem renovável, os bio-hidrocarbonetos, que apresentam propriedades físico-químicas semelhantes aos seus análogos fósseis e, como consequência, são totalmente compatíveis com infraestrutura já existente para combustíveis de petróleo, incluindo motores, turbinas e tanques (PALANKOEV; DEMENTIEV; KHADZHIEV, 2019). Sendo assim, os bio-hidrocarbonetos têm potencial para suprir necessidades não atendidas pelo biodiesel e pelo bioetanol, como a aplicação de maiores teores em blendas ou até em sua totalidade, sem problemas associados ao desempenho do combustível, além de serem a única alternativa tecnicamente viável para substituição do querosene de aviação fóssil (GUTIÉRREZ-ANTONIO et al., 2017; KARATZOS et al., 2017).

Entretanto, inúmeros desafios relacionados à produção de bio-hidrocarbonetos devem ser superados para que os biocombustíveis *drop-in* possam ser produzidos e utilizados em

larga escala. Para entender e resolver esses desafios, é preciso conhecer as peculiaridades de cada biocombustível e de suas rotas de produção.

#### 4.2.1 Diesel verde

O diesel verde, também conhecido como diesel renovável ou óleo vegetal hidrotratado (do inglês *hydrotreated vegetable oil – HVO*), é composto por bio-hidrocarbonetos de cadeia carbônica na faixa do diesel fóssil, de C10-C22, sendo composto majoritariamente por HCs lineares. Considerando sua composição química semelhante ao diesel fóssil, o diesel verde é uma excelente alternativa para substituir combustíveis não renováveis em motores de ignição por compressão, os motores de ciclo diesel (SINGH; SUBRAMANIAN; GARG, 2018).

O diesel renovável pode apresentar propriedades de desempenho melhores que o biodiesel e até mesmo que o diesel fóssil em alguns aspectos, como maior número de cetano, baixos teores de enxofre e aromáticos (FIVGA et al., 2019; LI et al., 2018b). Além dessas propriedades, esse biocombustível *drop-in* pode apresentar, quando comparado ao biodiesel, melhores propriedades a frio, maior poder calorífico e melhor estabilidade oxidativa e térmica. Entretanto, o diesel verde, dependendo do processo de produção empregado e, conseqüentemente, da sua composição, pode apresentar características limitantes, como lubrificidade e propriedades a frio não adequadas. Essas propriedades finais podem ser melhoradas com utilização de aditivos ou com adequações no processo produtivo que resultem na formação de compostos de interesse além dos compostos parafínicos (SINGH; SUBRAMANIAN; GARG, 2018).

O diesel verde oriundo do hidrotratamento de óleos vegetais é o terceiro biocombustível mais produzido no mundo atualmente, além de apresentar taxa de crescimento de produção de 37,1% ao ano, superior a do etanol e a do biodiesel, considerando o período de 2011 a 2018 no mercado europeu (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2020). Além da Europa, os Estados Unidos são grandes produtores e consumidores do diesel verde, com capacidade de produção de cerca de 400 milhões de galões por ano e consumo estimado de 900 milhões de galões em 2019, sendo a quantidade consumida excedente importada da Ásia (ALTERNATIVE FUELS DATA CENTER, 2020).

Ao contrário do cenário mundial, esse biocombustível ainda não é produzido ou comercializado no Brasil, dada a ausência de regulamentação sobre seu uso e produção.

Questões relacionadas aos custos e consumo de energia associados ao processo de produção também aparecem como desafios a serem vencidos para a implementação do diesel renovável no país (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2020). Entretanto, em 2020 a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) iniciou uma consulta pública sobre a resolução que especificará o diesel verde, com o objetivo de regulamentar seu uso (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2020a, 2020b). O uso de misturas ternárias biodiesel, diesel verde e diesel fóssil tem sido uma prática em diversos países. No Brasil há uma disputa de interesses entre o setor de biodiesel e os potenciais produtores de diesel verde pelo mercado destinado ao biodiesel, o que está promovendo fóruns de discussões ente diferentes seguimentos.

#### **4.2.2 Bioquerosene de aviação (BioQAv)**

O bioquerosene de aviação (BioQAv) é definido como a mistura de hidrocarbonetos sintéticos obtidos a partir de insumos renováveis, com composição química semelhante ao querosene fóssil, sendo ambos constituídos por HCs com cadeia carbônica na faixa de 8 a 16 carbonos (DOLIENTE et al., 2020; KARATZOS et al., 2017). Por questões de segurança, as exigências para combustíveis de transporte aéreo são mais rígidas e, por isso, os parâmetros de qualidade, bem como as rotas de produção certificadas do BioQAv são especificados na norma ASTM D7566 (ASTM INTERNATIONAL, 2020; RICHTER et al., 2018). Considerando ainda as rígidas normas estabelecidas para esse tipo de combustível, os bio-hidrocarbonetos são, atualmente, a única alternativa tecnicamente viável para substituição do querosene de aviação fóssil, pois são capazes de apresentar as propriedades especificadas, como alto poder calorífico (43,28 MJ/Kg), baixo ponto de congelamento (-47 °C) e boa estabilidade térmica (GUTIÉRREZ-ANTONIO et al., 2017).

O BioQAv é composto majoritariamente por parafinas, isoparafinas, cicloparafinas e, dependendo do processo de produção empregado, pode apresentar pequenas quantidades de compostos aromáticos, enquanto o querosene fóssil apresenta, além das parafinas citadas, até 25% de compostos aromáticos. A presença de iso e cicloparafinas é de extrema importância para obtenção de um biocombustível com boas propriedades a frio (ASTM INTERNATIONAL, 2020; GUTIÉRREZ-ANTONIO et al., 2017). Já os compostos aromáticos, apesar de serem toxicológica e ambientalmente indesejáveis, têm papel fundamental no querosene de aviação, uma vez que contribuem para melhorar a lubricidade e

compatibilidade do combustível com materiais de vedações das aeronaves (WEI et al., 2019). Nesse sentido, blendas com até 50% de BioQAv são permitidas, de acordo com a norma ASTM D7566-20, de maneira a garantir que o combustível final apresente todas as especificações requeridas (VAN DYK et al., 2019).

Atualmente, oito rotas de produção de BioQAv são especificadas pela ASTM D7566-20, sendo que duas dessas rotas foram homologadas recentemente, no ano de 2020 (ASTM INTERNATIONAL, 2020). Desde 2011, dezenas de companhias aéreas realizaram vôos com blendas de 50% de BioQAv ao redor do mundo, número que tende a aumentar considerando as iniciativas em diversos países para desenvolver a produção desse biocombustível (WEI et al., 2019). Nos Estados Unidos, a United Airlines utiliza blendas com BioQAv nos aeroportos internacionais de Los Angeles e São Francisco, atingindo um consumo de 2,4 milhões de galões de BioQAv no ano de 2019 (ALTERNATIVE FUELS DATA CENTER, 2020). Outras plantas de produção de BioQAv estão localizadas ao redor do mundo, principalmente na Europa e na Ásia, a maioria delas associadas à produção de diesel verde (RICHTER et al., 2018; VAN DYK et al., 2019).

Ao contrário do diesel verde, a utilização do BioQAv em território nacional já é regulamentada pela ANP, na resolução nº 778, de 5/04/2019. Entretanto, alguns desafios precisam ser superados para que o Brasil possa produzir esse biocombustível de maneira representativa, como a disponibilidade e preço de matéria-prima e a viabilidade econômica e ambiental dos processos, como será abordado mais a frente (WEI et al., 2019). Além disso, ressalta-se que a existência de regulamentação para utilização do diesel renovável é de extrema importância para o desenvolvimento da cadeia produtiva do BioQAv, uma vez que esses dois biocombustíveis são, quase sempre, coprodutos de um mesmo processo (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2020).

Apesar do pioneirismo do Brasil na produção e utilização dos biocombustíveis convencionais, atualmente não existe nenhuma planta de produção industrial de BioQAv em funcionamento no país. A Amyris, empresa americana com planta de produção do farneseno no estado de São Paulo, após fornecer este produto à Gol durante o ano de 2014, direcionou-se agora à indústria de cosméticos, onde o produto apresenta maior valor agregado (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2020). Vale ressaltar que existem alguns projetos em andamento que têm como objetivo desenvolver a produção e o mercado do BioQAv no Brasil, como a Plataforma Mineira de Bioquerosene, lançada em 2014, que tem

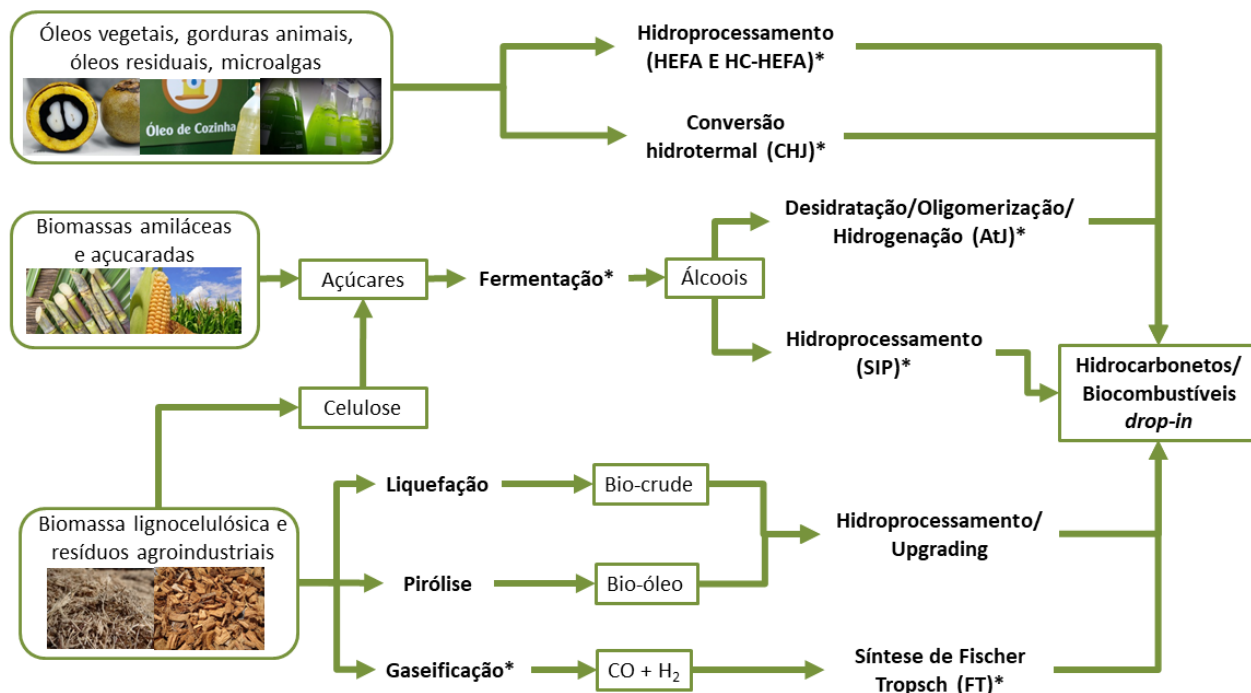


como objetivo principal o desenvolvimento sustentável da região a partir da produção de biocombustíveis de aviação, com foco em questões de logística, infraestrutura, certificação e pesquisa e desenvolvimento (DE SOUZA; MENDES; ARANDA, 2018). Ainda em Minas Gerais, a Plataforma de Bioquerosene e Renováveis da Zona da Mata foi lançada em 2018 pela prefeitura de Juiz de Fora, com foco em aquecer a economia da região com base nas premissas do desenvolvimento sustentável, tendo como principal fonte de matéria-prima a palmeira de Macaúba, cultivada pela agricultura familiar (UBRABIO, 2018). Outras iniciativas semelhantes foram criadas nos estados de Pernambuco, Rio Grande do Sul e no Ceará (DE SOUZA; MENDES; ARANDA, 2018; EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2020; UBRABIO, 2018). Entretanto, a crise do setor aeronáutico devido à pandemia do novo coronavírus (SARsCov2) tem sido um dificultador para a evolução dos projetos nesta área, o que provavelmente levará a uma revisão de metas de descarbonização para este setor.

### **4.3 Hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA)**

Dentre os principais processos de conversão de biomassa a bio-hidrocarbonetos reportados na literatura, podem-se citar o processamento de álcoois, a fermentação de açúcares, a conversão de biomassa lignocelulósica pelo processo Fischer-Tropsch, por pirólise e por liquefação hidrotermal e o hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA), rota que é o foco desse trabalho (ARUN; SHARMA; DALAI, 2015; GUTIÉRREZ-ANTONIO et al., 2017). A Figura 1 apresenta um fluxograma que esquematiza as principais rotas de obtenção de biocombustíveis *drop-in*.

Figura 1. Principais rotas de produção de biocombustíveis drop-in. Os processos marcados com asterisco (\*) são aqueles certificados pelas ASTM, na norma D7566-20, para produção de bioquerosene de aviação.



O HEFA, também chamado de hidrotreatamento de óleos vegetais (HVO), é um processo complexo que compreende diversas etapas e reações que permitem a conversão de ésteres e ácidos graxos em hidrocarbonetos, em altas temperaturas, sob pressão de  $H_2$  e na presença de um catalisador (BROWN et al., 2020; CHOUDHARY; PHILLIPS, 2011). Os óleos vegetais e gorduras animais, que são compostos majoritariamente por ésteres de cadeia longa, os triglicerídeos (TGLs), são as principais matérias-primas do HEFA para produção de bio-hidrocarbonetos (RICHTER et al., 2018).

O processo HEFA é atualmente um dos mais utilizados ao redor do mundo para produzir hidrocarbonetos a partir de fontes renováveis (RICHTER et al., 2018), como pode ser observado na Tabela 1, que apresenta um resumo dos principais produtores de combustíveis *drop-in* no mundo e as respectivas tecnologias utilizadas. Entretanto, ainda existem desafios a serem vencidos para tornar este processo mais barato e sustentável. Dentre os principais fatores responsáveis pelo custo final do combustível produzido a partir do HEFA, podem-se citar o preço da matéria-prima e os custos de equipamentos e de operação da planta, que estão relacionados principalmente à infraestrutura robusta necessária para realizar reações a altas temperaturas e pressões. Nesse sentido, os esforços para redução de custo final devem ser direcionados para o desenvolvimento de conhecimento e tecnologia que visem à utilização de matérias-primas de grande disponibilidade e catalisadores alternativos

de baixo custo e alta eficiência que permitam a realização do processo em condições mais brandas com altos rendimentos (BROWN et al., 2020; WEI et al., 2019).

Tabela 1. Principais produtores de biocombustíveis *drop-in* no mundo (IEA BIOENERGY; RICHTER et al., 2018).

<b>Empresa</b>	<b>País</b>	<b>Matéria-prima</b>	<b>Processo</b>	<b>Produtos</b>
TOTAL	França	Óleos e gorduras	HEFA	Diesel verde e bioquerosene de aviação
Diamond Green Diesel	Estados Unidos	Óleos e gorduras residuais	HEFA	Diesel verde
ENI	Itália	Óleos vegetais	HEFA	Diesel verde
Neste Oil	Finlândia, Holanda, Singapura	Óleos e gorduras	HEFA	Diesel verde e bioquerosene de aviação
Preem	Suécia	Óleos e gorduras	HEFA	Diesel verde
REG Geismar	Estados Unidos	Óleos e gorduras	HEFA	Diesel verde
Sunpine	Suécia	Tall oil (resíduo das indústrias de cellulose e papel)	HEFA	Diesel verde

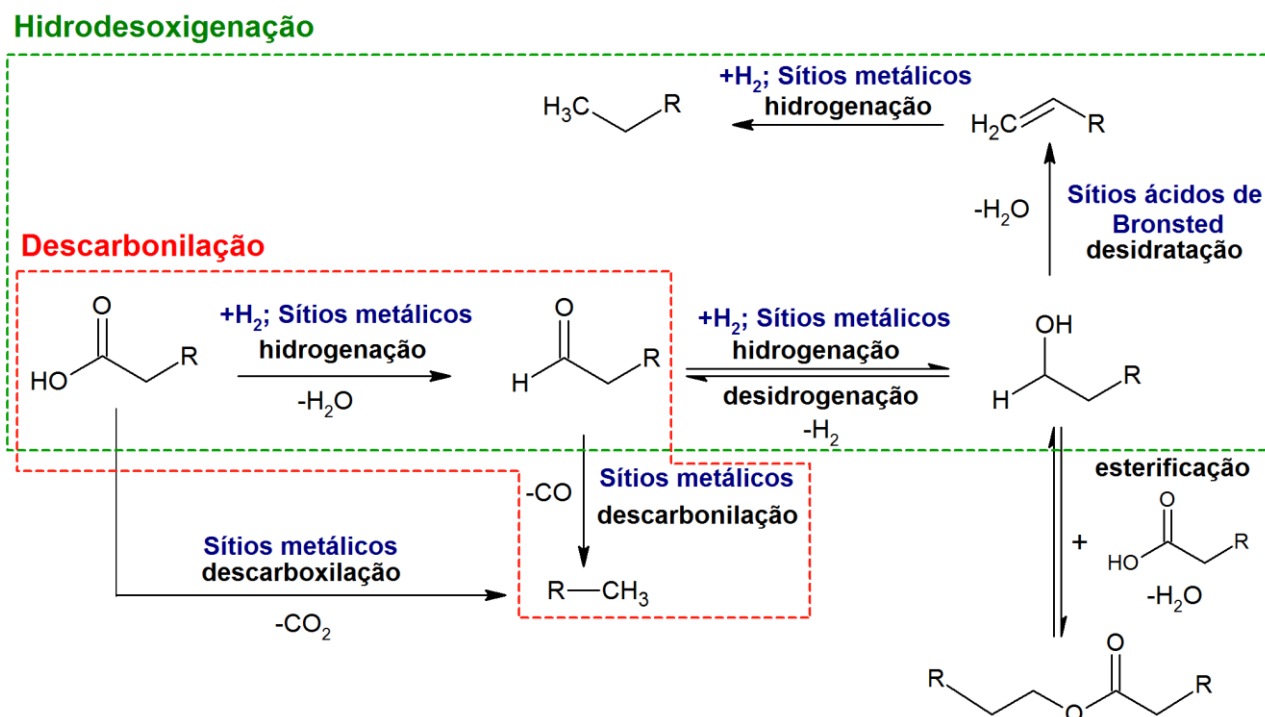
Durante o HEFA, considerando a utilização de triglicerídeos como reagentes, ocorrem as reações de hidrogenação das cadeias graxas, hidrogenólise das moléculas de triglicerídeos com formação de ácidos graxos livres e propano e desoxigenação dos ácidos graxos livres formados, etapa na qual ocorre efetivamente a remoção dos átomos de oxigênio das moléculas, produzindo hidrocarbonetos. Em casos excepcionais, a desoxigenação direta a partir da molécula de TGL pode também ocorrer, mas este é um mecanismo pouco reportado e explicado na literatura (GOSSELINK et al., 2013). Adicionalmente, para obtenção de compostos na faixa do bioquerosene de aviação, é necessária a realização de uma etapa de isomerização e/ou craqueamento, para obtenção de bio-hidrocarbonetos mais leves e/ou ramificados, que atendam às rígidas exigências estabelecidas para combustíveis de aviação, como baixo ponto de congelamento e alto poder calorífico (ASTM STANDARDS, 2018; VÁSQUEZ; SILVA; CASTILLO, 2017).

A quebra das moléculas de TGLs em ácidos graxos livres (AGLs) pode ocorrer por diversos mecanismos, sendo a hidrogenólise via eliminação  $\beta$  o caminho predominante quando o processo é realizado em altas pressões de  $H_2$ . Para que ocorra a produção de 3 moléculas de AGLs e uma molécula de propano a partir de uma molécula de TGL, devem ocorrer sequencialmente a eliminação  $\beta$  e a hidrogenação do éster formado, possibilitando a ocorrência das segunda e terceira eliminações  $\beta$  dos di e mono ésteres formados (CHOUDHARY; PHILLIPS, 2011; KHAN et al., 2019)

Os AGLs, formados pela hidrogenólise dos TGLs são os substratos das reações de desoxigenação, as quais podem ocorrer por três principais mecanismos: a descarbonilação, a descarboxilação e a hidredesoxigenação (PATTANAIK; MISRA, 2017). A Figura 2 apresenta um esquema com as equações das reações envolvidas nesses processos. A descarboxilação ( $DCO_2$ ) ocorre com a eliminação dos átomos de oxigênio da molécula de AGL na forma de  $CO_2$ . De acordo mecanismo proposto por LI et al. (2018a), a  $DCO_2$  ocorre a partir da formação de um intermediário carboxilato na superfície do catalisador, que se decompõe termicamente liberando  $CO_2$  e uma molécula de hidrocarboneto saturado. Já a descarbonilação ( $DCO$ ) ocorre quando átomos de oxigênio são removidos das moléculas de AGLs na forma de  $CO$  e  $H_2O$ . Assim como a  $DCO_2$ , a  $DCO$  também ocorre em duas etapas, sendo a primeira etapa a hidrogenação da carbonila do AGL, formando água e uma molécula de aldeído, seguida de sua decomposição produzindo  $CO$  e um hidrocarboneto saturado. Tanto a  $DCO_2$  quanto a  $DCO$  são processos endotérmicos e produzem HCs com um átomo de carbono a menos que o AGL de partida, uma vez que esses mecanismos envolvem a quebra de uma ligação C-C (GOSSELINK et al., 2013; PENG et al., 2013). A hidredesoxigenação ( $HDO$ ), processo exotérmico, ocorre em 3 etapas, todas elas envolvendo reações de hidrogenação consecutivas, produzindo HC com mesma cadeia carbônica do AGL de origem e duas moléculas de  $H_2O$ . A primeira etapa do mecanismo de  $HDO$  é o mesmo descrito para a  $DCO$ : a hidrogenação da carbonila formando um aldeído graxo e uma molécula de água. Entretanto, quando ocorre a  $HDO$ , esse aldeído sofre mais uma hidrogenação, produzindo uma molécula de álcool, que finalmente é desidratada e hidrogenada, formando uma molécula de HC e uma molécula de  $H_2O$  (GOSSELINK et al., 2013; KIM et al., 2014; LI et al., 2018b; PATTANAIK; MISRA, 2017). Considerando a formação de álcoois como intermediários do mecanismo de  $HDO$ , reações reversíveis de esterificação podem ocorrer entre os AGLs ainda não consumidos e os álcoois formados, produzindo ésteres (FORAITA et al., 2017). Uma importante consideração acerca desses possíveis mecanismos é o consumo de  $H_2$ , que

aumenta na seguinte ordem:  $\text{DCO}_2 < \text{DCO} < \text{HDO}$  (LI et al., 2018b). A prevalência de um mecanismo em detrimento do outro é dependente de variáveis da reação como temperatura, pressão e atmosfera usadas e, principalmente, do catalisador.

**Figura 2.** Principais mecanismos de desoxigenação catalítica de ácidos graxos.



Os hidrocarbonetos lineares, formados a partir das reações de desoxigenação discutidas acima, podem ainda sofrer reações de craqueamento e isomerização, dependendo do catalisador e das variáveis reacionais utilizados. A hidroisomerização é um processo que ocorre normalmente na presença de catalisadores bifuncionais, que apresentam sítios metálicos e sítios ácidos de Bronsted, que serão responsáveis pela desidrogenação/hidrogenação e pela protonação/desprotonação, respectivamente (KHAN et al., 2019). Os HCs ramificados produzidos são mais suscetíveis às reações de craqueamento, que devem ser limitadas para evitar a formação de compostos leves e voláteis e a redução do rendimento em compostos isomerizados (DELDARI, 2005). O balanço entre as funções metálica e ácida nos catalisadores é um dos fatores mais importantes para favorecer as reações de isomerização e para impedir que reações de craqueamento ocorram em grande extensão (WANG; LIU; WU, 2019).

Além das reações descritas acima, reações em fase gasosa podem ocorrer durante o hidroprocessamento catalítico. Considerando a presença de  $\text{H}_2$  no meio reacional e que  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$  são produtos das reações desoxigenação, podemos prever a possível ocorrência das

reações de metanação e de deslocamento água-gás (do inglês *water-gas shift* – WGS), apresentadas nas equações abaixo (GOSSELINK et al., 2013; PENG et al., 2013).



Considerando que a maior parte das reações que ocorrem durante a produção de HCs a partir de óleos e ácidos graxos é dependente de H<sub>2</sub>, o consumo de H<sub>2</sub>, como ocorre nas reações de metanação, é indesejável e prejudicial ao processo. Por outro lado, a reação de WGS aparece como aliada ao processo, como uma maneira de gerar H<sub>2</sub> *in situ*, a partir de dois subprodutos das reações de desoxigenação, como bem pontuado por ROGERS et al. (2016).

Diante do exposto acima, pode-se afirmar que a o uso de catalisadores adequados, com alta atividade catalítica e seletividade para os compostos de interesse, é fator determinante para se obter um processo eficiente de conversão de bio-compostos em biocombustíveis *drop-in* de alta qualidade.

#### 4.3.1 Catalisadores

As reações que ocorrem durante o processo HEFA, descritas na seção anterior, requerem tipos de sítios catalíticos específicos, sendo eles os sítios metálicos e sítios ácidos. Considerando os mecanismos descritos, é possível observar que as reações predominantes nesse processo são reações de hidrogenação, que ocorrem desde a saturação e quebra dos TGLs até a eliminação dos átomos de oxigênio das moléculas de AGLs. Nesse caso, os sítios metálicos são responsáveis por adsorver e ativar o H<sub>2</sub> molecular, além de agirem como ácidos de Lewis e adsorverem as moléculas do substrato oxigenado (BUSCA, 2014). Nesse sentido, a utilização de catalisadores com propriedades hidrogenantes é crucial, sendo os metais nobres, principalmente paládio e platina, os sulfetos, nitretos e carbetos metálicos e outros metais como níquel, molibdênio e cobalto, os mais utilizados e estudados (CHEN; ZHOU; MIAO, 2019). Dentre tais catalisadores, os metais não nobres aparecem como alternativas mais viáveis econômica e ambientalmente, uma vez que a utilização de metais nobres é limitada devido ao alto custo e baixa disponibilidade (ARUN; SHARMA; DALAI, 2015; PATTANAIK; MISRA, 2017).

Além das reações de hidrogenação, durante o processo de obtenção de HCs a partir de ésteres e ácidos graxos, etapas de clivagem de ligações C-C e C-O são de extrema importância, principalmente para garantir a ocorrência das reações de desoxigenação, craqueamento e isomerização, as quais ocorrem principalmente na presença de grupos funcionais e/ou sítios ácidos. Nesse sentido, os catalisadores utilizados no processo devem apresentar, além de capacidade de ativação de H<sub>2</sub>, capacidade de adsorver e ativar ligações C-O e C-C (CHEN; ZHOU; MIAO, 2019).

A dispersão de sítios metálicos em suportes altamente funcionalizados ou com a presença de grupos ácidos é uma estratégia importante para a obtenção de catalisadores bifuncionais que sejam capazes de oferecer os sítios catalíticos adequados para garantir a ocorrência das reações de interesse no processo HEFA. Além disso, a eficiência do catalisador é diretamente dependente das características do suporte, como sua área superficial, acidez e presença de grupos funcionais. Zeólitas, aluminas e carbonos funcionalizados vêm sendo extensivamente utilizados e estudados em reações de síntese de HCs a partir de compostos oxigenados renováveis, considerando a versatilidade desses materiais, permitindo o controle de suas características ácidas e de suas funcionalidades superficiais (KHAN et al., 2019; WANG et al., 2014).

#### ***4.3.1.1 Catalisadores de cobalto para reações de desoxigenação catalítica***

Dentre os metais utilizados como catalisadores para reações de desoxigenação, o cobalto se destaca por apresentar altas conversões e rendimentos em hidrocarbonetos, além de ser um metal alternativo aos metais nobres. Estudos anteriores mostraram que a utilização desse metal não favorece à ocorrência de reações de craqueamento e isomerização em grande extensão, quando utilizam-se suportes sem grupos funcionais ácidos (SRIFA et al., 2015). Entretanto, OCHOA-HERNÁNDEZ et al. (2013) reportaram a formação de hidrocarbonetos mais leves e ramificados e maior grau de desoxigenação para reações utilizando catalisador de cobalto suportado em sílica dopada com alumínio. A ocorrência de reações de craqueamento e isomerização foi atribuída à presença de sítios ácidos criados pela dopagem com alumínio.

ZHOU et al. (2020) sintetizaram, caracterizaram e estudaram a atividade de catalisadores de cobalto suportados em zircônia (Co/ZrO<sub>2</sub>) para a conversão de ésteres graxos em álcoois graxos e HCs. Eles obtiveram cerca de 82% de rendimento em alcanos, a 240 °C, 2 Mpa de H<sub>2</sub> por 8h, enquanto a 200 °C, sob as mesmas condições, reportaram um rendimento

predominante em álcoois. Além disso, eles afirmaram que a atividade catalítica do catalisador é dependente da quantidade de sítios metálicos disponíveis e da quantidade de vacâncias de oxigênio presentes no suporte, caracterizando um efeito sinérgico, sendo a descarbonilação o mecanismo predominante reportado (ZHOU et al., 2020). WU et al. (2018a) propuseram a síntese de catalisadores de cobalto suportados em zeólita a partir de um método de impregnação denominado *organometallic grafting* (enxerto organometálico), que provou ser capaz de produzir clusters de cobalto altamente ativos para reações de desoxigenação, atingindo taxas reacionais até 16 vezes maiores quando comparadas às obtidas para catalisadores semelhantes sintetizados por métodos convencionais. Os autores observaram também o efeito sinérgico entre sítios ácidos e metálicos, ressaltando a importância da bifuncionalidade do catalisador.

A utilização de catalisadores de cobalto para reações de desoxigenação na ausência de H<sub>2</sub> também é reportada na literatura. SAFA GAMAL et al. (2019) obtiveram 90% de rendimento em HCs em atmosfera de N<sub>2</sub>, a 350 °C, utilizando catalisador de óxido de cobalto (II) suportado em carvão ativado sulfonado. Os autores justificam o alto rendimento obtido, mesmo na ausência de H<sub>2</sub>, à presença de sítios fortes ácidos e básicos no catalisador, que favorecem às reações de DCO<sub>2</sub>. CRAWFORD et al. (2019) sintetizaram e estudaram a atividade de catalisadores de cobalto suportado em zeólita do tipo NaX para desoxigenação de ácido esteárico em atmosfera de N<sub>2</sub>. Os autores reportaram uma conversão de cerca de 95%, em reação a 300 °C. Esses resultados demonstram a importância da associação das funcionalidades metálicas e ácidas em catalisadores para também diminuir a dependência de H<sub>2</sub> do processo.

Em trabalho anterior do nosso grupo de pesquisa, um catalisador de cobalto suportado em carvão ativado do endocarpo do fruto de Macaúba foi sintetizado, caracterizado e testado para a desoxigenação catalítica do óleo de polpa do mesmo fruto, obtendo-se resultados interessantes e promissores. O catalisador final apresentou o cobalto em sua forma metálica, após tratamento térmico na ausência de H<sub>2</sub>, devido à ocorrência da redução carbotérmica dos óxidos de cobalto na superfície do carvão. Além disso, obtivemos grau de desoxigenação de 98,4 % m/m, para a reação feita com 30 bar de H<sub>2</sub>, a 350 °C por 4h, sendo os HCs produzidos relativos, principalmente, à faixa de cadeia carbônica do diesel verde, uma vez que reações de isomerização e craqueamento não ocorreram em grande extensão, dada a ausência de sítios ácidos. Entretanto, o catalisador mostrou-se dependente da presença de H<sub>2</sub>, uma vez que o mecanismo de desoxigenação favorecido por este catalisador foi a hidredesoxigenação



(MOREIRA; REZENDE; PASA, 2020). Os resultados e conclusões obtidos nesse trabalho demonstraram o potencial de catalisadores de cobalto em carbono, além de apontarem para o caminho a ser seguido para melhorar as propriedades do catalisador e, conseqüentemente, da sua atividade catalítica, como a adição de grupos ácidos e a redução da dependência de H<sub>2</sub> do processo de desoxigenação.

#### **4.3.1.2 Catalisadores de nióbio**

Materiais de nióbio, principalmente óxidos e fosfatos, apresentam características interessantes para sua aplicação catalítica em reações de desoxigenação, isomerização e craqueamento, como propriedades ácidas e redox. Diversos estudos reportaram a ação promotora e catalítica do nióbio para diversos sistemas. O óxido de nióbio hidratado é muito utilizado e bem conhecido como catalisador ácido, dada à presença de fortes sítios ácidos de Bronsted em sua superfície. Entretanto, a acidez e a área superficial desse material é reduzida consideravelmente quando submetido a temperaturas acima de 450 °C, como consequência da desidroxilação dos sítios de Bronsted, os transformando em sítios ácidos de Lewis, e da ocorrência de cristalização do material (NOWAK; ZIOLEK, 1999; TANABE, 2003).

Trabalhos na literatura reportam que o tratamento do óxido de nióbio com ácido fosfórico resulta na formação de um composto fosforado que, assim como o fosfato de nióbio (NbOPO<sub>4</sub>), apresenta maior estabilidade térmica, o que permite a conservação da acidez superficial e caráter amorfo mesmo em temperaturas elevadas. Nesse sentido, o fosfato de nióbio apresenta propriedades ácidas similares ao óxido de nióbio, com a vantagem de ser mais resistente a tratamentos térmicos (NOWAK; ZIOLEK, 1999; OKAZAKI et al., 1987). A acidez de Bronsted do NbOPO<sub>4</sub> está associada à presença dos grupos Nb-OH e P-OH, enquanto os sítios Nb<sup>+5</sup> são os sítios ácidos de Lewis (SCALDAFERRI; PASA, 2019a). A utilização do fosfato de nióbio na catálise vem sendo reportada extensivamente nos últimos anos.

A hidrodessoxigenação direta de materiais lignocelulósicos, via liquefação solvotermal, com rendimento de 28% de alcanos foi reportada utilizando um catalisador bifuncional de Pt/NbOPO<sub>4</sub>. Os autores atribuíram a alta atividade catalítica desse material a efeitos sinérgicos entre o metal, as espécies NbO<sub>x</sub> e os sítios ácidos, que permitiram a conversão da celulose, hemicelulose e de frações da lignina em HCs (XIA et al., 2016a). Outro trabalho do mesmo grupo reportou a desoxigenação de óleos vegetais com alto rendimento em HCs, em

condições brandas (180 °C e 30 bar de H<sub>2</sub>), utilizando um catalisador de Pd/NbOPO<sub>4</sub> (XIA et al., 2016b). Dois trabalhos sobre a atividade catalítica do fosfato de nióbio puro na conversão do óleo de soja em HCs, para serem utilizados como biocombustíveis drop-in, foram encontrados na literatura. Em ambos trabalhos o NbOPO<sub>4</sub> apresentou alta atividade catalítica, com cerca de 97% de rendimento em HCs para o processo sob pressão de H<sub>2</sub> e 90 % para processo na ausência de H<sub>2</sub>. Os autores reportaram que o catalisador favoreceu a ocorrência de reações de isomerização e aromatização, resultando em produtos com alto potencial para serem aplicados como bioquerosene de aviação (SCALDAFERRI; PASA, 2019a, 2019b).

Apesar dos excelentes resultados obtidos nos trabalhos discutidos, diversos trabalhos vêm sendo feitos com o objetivo de melhorar as propriedades do fosfato de nióbio, como sua área superficial e a disponibilidade de sítios ativos, a partir da síntese de materiais porosos ou da dispersão do NbOPO<sub>4</sub> em suportes adequados. Essa última abordagem resultou em materiais altamente ativos e com propriedades interessantes do ponto de vista da catálise, surgindo como uma potencial alternativa para a aplicação de compostos de nióbio (SAMIKANNU et al., 2020; ZHU et al., 2017).

#### ***4.3.1.3 Carbonização hidrotermal (CH) e síntese one-pot de nanocompósitos de metais suportados em carbono***

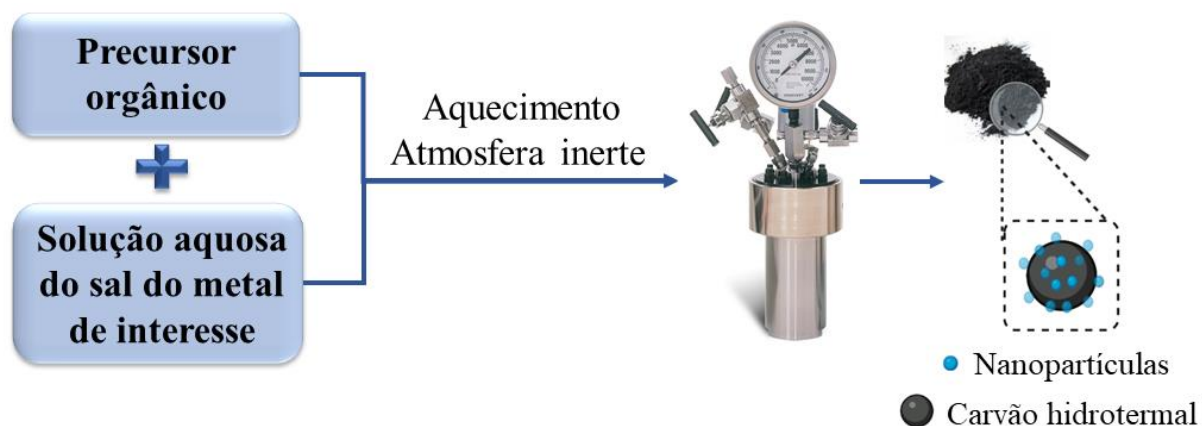
A utilização de materiais carbonáceos como suportes para catalisadores bem como fases ativas cataliticamente para as mais variadas reações é reportada extensivamente na literatura, devido principalmente à sua versatilidade. O carvão hidrotermal (do inglês *hydrochar*) é um material rico em carbono obtido a partir da carbonização hidrotermal (CH) de precursores orgânicos, em sua maioria oriundos da biomassa. Esse processo ocorre em presença de água, na ausência de oxigênio e em temperaturas que variam de 180 a 250 °C, menores que as comumente utilizadas em processos pirolíticos para síntese de bio-carvões (NIZAMUDDIN et al., 2017; ZHANG et al., 2019). A utilização da água como solvente e reagente garante inúmeras vantagens ao processo, como a possibilidade de utilização de biomassa úmida, suprimindo a necessidade de uma etapa de secagem anterior à carbonização, a qual é importante para outros processos de carbonização, como a pirólise. Além disso, as reações de decomposição dos precursores no caso da CH acontecem por meio de reações hidrolíticas, que requerem menor energia de ativação que as reações que ocorrem durante a pirólise, por exemplo (KAMBO; DUTTA, 2015).

Os carvões hidrotermais apresentam, geralmente, grande densidade de grupos superficiais funcionais polares oxigenados, como hidroxil, aldeído e carboxílico, em comparação a carvões obtidos por outros métodos que ocorrem em temperaturas maiores. A presença desses grupos resulta em características interessantes do ponto de vista da catálise, como caráter hidrofílico. Além disso, os grupos funcionais podem atuar como sítios ativos do catalisador bem como facilitar a funcionalização do carvão com outras funcionalidades, como sítios metálicos. Entretanto, os carvões hidrotermais apresentam geralmente baixa área superficial, característica importante para catalisadores e que pode ser melhorada utilizando abordagens como utilização de *templates* e/ou pós-tratamentos químicos e térmicos (HU; ZHU; YU, 2013; ZHANG et al., 2019).

Como mencionado anteriormente, os materiais carbonáceos são extensivamente utilizados como suportes para dispersão de partículas de metais, óxidos metálicos e outros compostos inorgânicos. A síntese, caracterização e estudo desses nanocompósitos de carbono é uma importante e atual área de pesquisa, que vem apresentando interessantes resultados nos mais diferentes tipos de reações.

Dentre os inúmeros métodos existentes para a síntese de partículas metálicas suportadas em materiais de carbono, podemos ressaltar a síntese *one-pot* via carbonização hidrotermal. Esse método caracteriza-se pela ocorrência simultânea do processo de carbonização e impregnação dos íons inorgânicos, uma vez que são adicionados ao meio reacional precursores da partícula de interesse, como por exemplo sais solúveis de metais de transição, como ilustrado na Figura 3 (RENZ, 2017).

Figura 3. Esquema ilustrativo da síntese *one-pot* de nanocompósitos de metais e carbono a partir da carbonização hidrotermal.



Além da óbvia vantagem de realizar diversos processos em uma única etapa, a síntese de catalisadores via carbonização hidrotermal *one-pot* aparece como um método com potencial para produzir novos eficientes e complexos catalisadores em larga escala (HU; ZHU; YU, 2013). Ademais, durante a síntese *one-pot*, os íons metálicos interagem com parte dos grupos superficiais oxigenados, resultando em catalisadores com alta dispersão e pequeno tamanho das partículas metálicas, além de apresentar sítios multifuncionais, características importantes para materiais a serem utilizados como catalisadores. Isso ocorre pois, durante a síntese, os íons metálicos interagem com parte dos grupos superficiais oxigenados (RENTZ, 2017).

Diversos trabalhos sobre síntese *one-pot* de nanocompósitos de carbono e metais são reportados na literatura. Materiais de níquel suportados em carbonos mesoporosos ordenados foram sintetizados por carbonização hidrotermal utilizando *templates*, caracterizados e testados como catalisadores para a hidrogenação do *p*-nitrofenol (WU et al., 2018b) e como adsorventes (GARCÍA et al., 2013), apresentando ambos resultados promissores. Outros trabalhos reportaram a síntese de compósitos de carbono e níquel a partir de CH *one-pot* na ausência de *templates*, obtendo catalisadores mesoporosos, com alta dispersão metálica e com alta atividade catalítica para a produção de gás de síntese rico em H<sub>2</sub> (GAI et al., 2019) e para a hidrogenação do *p*-nitrofenol (WU et al., 2018c). GAI et al. (2017) sintetizaram, caracterizaram nanocatalisadores de ferro e carbono, a partir de método *one-pot* hidrotermal. Os autores reportaram que a atividade catalítica para a decomposição catalítica do fenol do catalisador obtido pelo método *one-pot* foi superior à de um catalisador similar sintetizado por método convencional.

Há poucos trabalhos utilizando o método *one-pot* para síntese de catalisadores de cobalto. O artigo de LIU et al. (2017) apresentou a síntese de um catalisador inédito de cobalto suportado em carbono ordenado mesoporoso a partir do método *one-pot* hidrotermal utilizando direcionadores de estrutura. O material foi testado para reações de hidrogenação de *p*-nitrofenol e nitrobenzeno, bem como para o processo de Fischer-Tropsch, apresentando alta atividade catalítica para ambas as reações testadas, bem como excelente estabilidade e reciclabilidade.

A obtenção de compósitos de óxido de nióbio com carbono a partir do método *one-pot* de carbonização hidrotermal também é reportada na literatura. LI et al. (2018b) reportaram a síntese, caracterização e estudo catalítico desses compósitos. Os autores destacaram a alta

atividade catalítica apresentada pelo material para a conversão de glicose em hidroximetilfurfural, bem como uma alta reciclabilidade, atribuída à estabilidade hidrotermal apresentada pelo compósito. Outro trabalho similar reportou a síntese de nanopartículas altamente dispersas de óxido de nióbio em carbono a partir de método *one-pot*. O material obtido foi testado como catalisador para a desidratação de butanol, apresentando alta atividade catalítica, que foi superior à obtida por um óxido de nióbio comercial (XIONG; PHAM; DATYE, 2013).

## 5 METODOLOGIA

### 5.1 Síntese dos catalisadores

Os catalisadores estudados nesse trabalho foram sintetizados utilizando-se diferentes metodologias de carbonização e impregnação, como descrito a seguir.

#### 5.1.1 Síntese dos catalisadores de cobalto suportado em carbono via carbonização hidrotermal

Visando à redução de etapas do processo de obtenção do catalisador, realizou-se uma síntese *one-pot*, na qual ocorrem simultaneamente a carbonização hidrotermal do material lignocelulósico e a impregnação do metal na superfície do sólido.

O endocarpo da macaúba utilizado foi cedido pela empresa Paradigma, já moído em diferentes frações. Para garantir uma maior homogeneidade do tamanho de partícula da matéria-prima, o endocarpo foi então novamente moído em um moinho de facas modelo MA345/T e, em seguida, peneirado e separado, sendo a fração 250 x 200 mesh a escolhida para ser utilizada nas sínteses hidrotermais descritas a seguir. Em todos os métodos, utilizou-se o nitrato de cobalto (II) hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 98%, Sigma-Aldrich) como fonte de cobalto.

As sínteses foram feitas em um reator Parr modelo 4560, com vaso de reação de 600 mL e controlador modelo 4848. Utilizaram-se cerca de 10 g do endocarpo da macaúba e 50 mL de solução aquosa de nitrato de cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) com concentração de  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ . O endocarpo e a solução foram adicionados ao vaso de reação. Em seguida, o reator foi fechado, purgado e pressurizado com 10 bar de  $\text{N}_2$  à temperatura ambiente ( $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ). A reação foi então realizada com taxa de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até se atingir o patamar de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , no qual o sistema permaneceu por 16 h, sob agitação mecânica de 300 rpm. A temperatura de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  para a carbonização foi escolhida de maneira a aumentar o rendimento em sólidos e diminuir a ocorrência de reações de liquefação e/ou gaseificação do precursor lignocelulósico (NIZAMUDDIN et al., 2017). Ao final, aguardou-se resfriamento do sistema à temperatura ambiente para retirada dos produtos. O produto obtido foi filtrado a vácuo e o sólido sintetizado foi seco em estufa a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 h e pesado, em seguida, para cálculo de

rendimentos do processo. Os procedimentos descritos acima foram repetidos mudando-se apenas a concentração da solução de nitrato de cobalto utilizada para 0,17 e 0,12 mol L<sup>-1</sup>.

### **5.1.2 Síntese dos catalisadores de cobalto suportado em carbono via impregnação incipiente**

Para fins de comparação e para avaliar a influência dos métodos de síntese na atividade catalítica dos materiais, dois catalisadores adicionais foram sintetizados por impregnação incipiente. Para tal, utilizaram-se como suportes dois materiais carbonáceos diferentes, sendo um o carvão hidrotermal (CH), obtido a partir do procedimento descrito a seguir no item 5.1.2.1 e outro o carvão ativado obtido por pirólise e ativação física com CO<sub>2</sub> (CA), produzido como descrito em trabalho prévio do grupo de pesquisa (MOREIRA; REZENDE; PASA, 2020), ambos os processos utilizando o endocarpo da macaúba como precursor de carbono. Para a impregnação, inicialmente dissolveu-se em água ultrapura quantidade suficiente de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O para garantir, sem excesso, uma porcentagem de cerca de 15 % m/m de cobalto no catalisador final.

A quantidade utilizada do precursor de cobalto foi determinada considerando a perda de massa que o suporte sofreria durante a etapa de tratamento térmico posterior. Essa perda de massa foi previamente estimada a partir de análises termogravimétricas realizadas para os suportes. As análises foram realizadas em equipamento modelo Q50-1619 da TA Instruments, sob fluxo de 60 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>, com razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, aquecendo-se da temperatura ambiente até 900 °C.

A porcentagem de 15 % m/m foi determinada com objetivo de se obterem catalisadores com mesmo teor de cobalto esperado para aquele produzido pelo método *one-pot* que apresentou boa performance catalítica, o Co3/CH<sub>op</sub>, como será descrito na seção resultados e discussão. O volume de água utilizado foi o mínimo possível para solubilizar todo o sal. Procedeu-se a impregnação adicionando-se três gotas da solução preparada ao suporte e, em seguida, macerou-se o sólido por tempo suficiente para garantir a homogeneização da mistura. Repetiu-se este procedimento até que toda a solução fosse adicionada ao suporte. Por fim, o sólido obtido foi seco em estufa à temperatura de 105 °C por 12 h.

### **5.1.2.1 Síntese do carvão do endocarpo da Macaúba por carbonização hidrotermal.**

A carbonização hidrotermal do endocarpo da Macaúba foi feita também utilizando um reator Parr modelo 4560, com vaso de reação de 600 mL e controlador modelo 4848. Cerca de 25,00 g de endocarpo da macaúba (fração 250 x 200 mesh) e 150 mL de água ultrapura foram adicionados ao vaso reacional. Os procedimentos e condições de síntese foram exatamente os mesmos descritos o item 5.1.1 para a síntese *one-pot* hidrotermal.

### **5.1.2.2 Decomposição térmica do precursor de cobalto**

Após todos os métodos de síntese e impregnação, realizou-se a decomposição térmica do nitrato para obtenção do cobalto metálico ou na forma de óxido. A obtenção da forma reduzida do metal é possível por meio da redução carbotérmica, na qual átomos de carbono do suporte e moléculas de monóxido de carbono atuam como agentes redutores do óxido de cobalto, como já reportado anteriormente (MOREIRA; REZENDE; PASA, 2020).

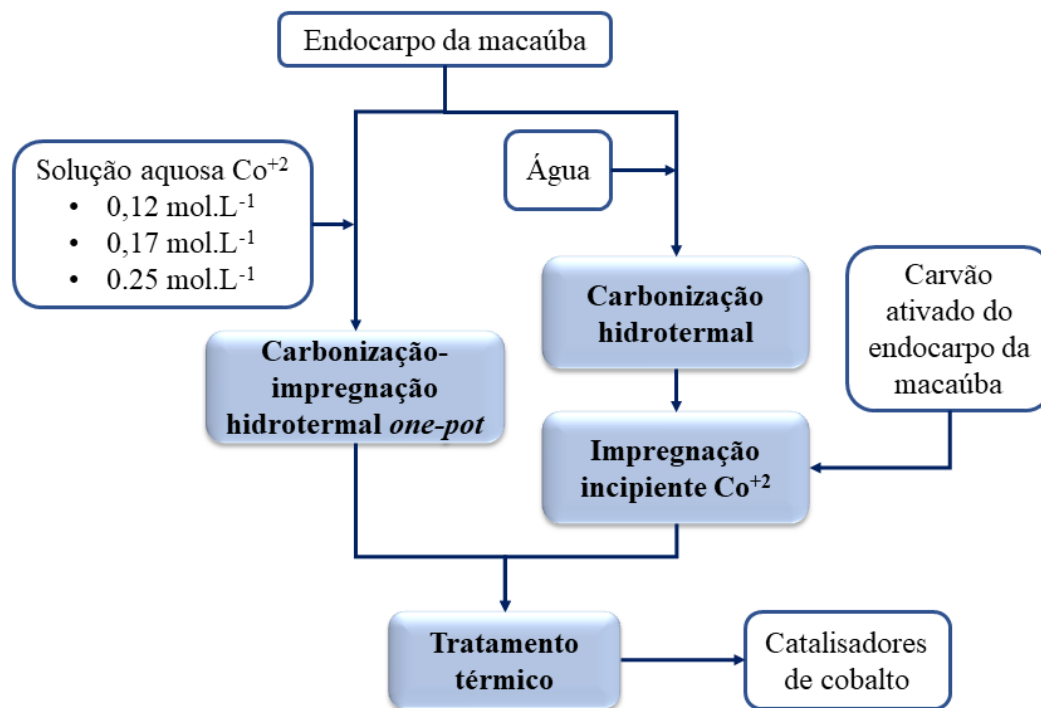
O procedimento foi realizado em um forno tubular horizontal (modelo AN1080, Analógica), com retorta de quartzo, sob fluxo de N<sub>2</sub> de 500 mL min<sup>-1</sup>. A taxa de aquecimento foi de 10 °C min<sup>-1</sup>, até atingir-se a temperatura de 600 °C, a qual foi mantida por 4 h. Após resfriamento à temperatura ambiente, os catalisadores foram lavados com água ultrapura em banho de ultrassom por 30 minutos e filtrados a vácuo. Repetiu-se o procedimento de lavagem utilizando etanol anidro. Após as lavagens e filtrações, os catalisadores foram secos em estufa a 105 °C por 12 h.

A temperatura de patamar deste procedimento (600 °C) foi determinada a partir dos resultados das análises termogravimétricas realizadas para os sólidos impregnados. Para isso, utilizou-se equipamento modelo Q50-1619 da TA Instruments. A análise foi realizada sob fluxo de 60 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>, com razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, aquecendo-se da temperatura ambiente até 900 °C. As curvas termogravimétricas e suas derivadas são apresentadas nas Figura A 1 e Figura A 2, respectivamente, dos anexos. A partir dessas curvas foi possível observar que os principais eventos de perda de massa associados a etapas de decomposição do precursor de cobalto e de redução carbotérmica dos óxidos de cobalto ocorreram em temperaturas inferiores a 600 °C, justificando a escolha deste patamar para o tratamento térmico.



A Figura 4 apresenta um fluxograma que resume as etapas da síntese dos catalisadores de cobalto.

Figura 4. Fluxograma da síntese dos catalisadores de cobalto.



Os catalisadores finais foram nomeados por códigos de acordo com os métodos de síntese empregados, como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Códigos dos catalisadores com cobalto de acordo com os métodos e condições de síntese utilizados.

Código	Método de impregnação	Suporte	Concentração da solução de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )
Co1/CH <sub>op</sub>	Síntese hidrotermal <i>one-pot</i>	Carvão hidrotermal <i>one-pot</i> (CH <sub>op</sub> )	0,12
Co2/CH <sub>op</sub>	Síntese hidrotermal <i>one-pot</i>	Carvão hidrotermal <i>one-pot</i> (CH <sub>op</sub> )	0,17
Co3/CH <sub>op</sub>	Síntese hidrotermal <i>one-pot</i>	Carvão hidrotermal <i>one-pot</i> (CH <sub>op</sub> )	0,25
Co/CH <sub>iw</sub>	Impregnação incipiente	Carvão hidrotermal (CH)	-
Co/CA <sub>iw</sub>	Impregnação incipiente	Carvão ativado (CA)	-

### 5.1.3 Síntese dos catalisadores bifuncionais de cobalto e fosfato de nióbio suportados em carbono

A fim de melhorar as propriedades ácidas dos catalisadores de cobalto, foram sintetizados materiais de cobalto e fosfato de nióbio suportados em carbono. Para essa etapa do trabalho, escolheu-se trabalhar com as condições de síntese dos catalisadores que apresentaram melhor atividade catalítica para reações de desoxigenação, sendo eles  $\text{Co}_3/\text{CH}_{\text{op}}$  e  $\text{Co}/\text{CH}_{\text{iw}}$ . A síntese hidrotermal *one-pot* de catalisadores com compostos de nióbio suportados em carbono já foi reportada em alguns trabalhos (LI et al., 2018c; XIONG; PHAM; DATYE, 2013). A incorporação do nióbio aos materiais foi feita durante a carbonização hidrotermal, na presença e ausência do precursor de cobalto, utilizando o sal oxalato amoniacal de nióbio ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , > 99,99%, Sigma-Aldrich)

Para a síntese hidrotermal *one-pot* dos materiais bifuncionais de cobalto e nióbio, além do endocarpo e da solução de íons cobalto, adicionaram-se 2,00 g do oxalato amoniacal de nióbio ao vaso reacional. As condições reacionais e procedimentos foram exatamente iguais aos descritos no item 5.1.1. Posteriormente, o sólido obtido foi submetido a um tratamento térmico a 300 °C, por 3 h em fluxo de  $\text{N}_2$  de 0,25 mL  $\text{min}^{-1}$ , a fim de decompor o precursor de nióbio em óxido e facilitar a posterior síntese do fosfato de nióbio, realizada como descrito a seguir no item 5.1.3.1.

O segundo material de cobalto e nióbio foi sintetizado em três etapas, sendo a primeira a síntese hidrotermal *one-pot* na ausência do precursor de cobalto, mas em presença do precursor de nióbio, seguida da síntese *in situ* do fosfato de nióbio, e a terceira a impregnação incipiente de cobalto. Na primeira etapa, adicionaram-se ao vaso reacional cerca de 10,00 g de endocarpo da macaúba, 2,00 g de oxalato amoniacal de nióbio e 50,00 mL de água ultrapura. Em seguida, repetiram-se os procedimentos e condições reacionais descritos no item 5.1.1. O sólido obtido foi então submetido também a um tratamento térmico a 300 °C, por 3 h sob fluxo de  $\text{N}_2$  de 0,25 mL  $\text{min}^{-1}$ . Após o tratamento, realizou-se a síntese do fosfato de nióbio na superfície do carvão pelas metodologias descritas no item 5.1.3.1. Por fim, os sólidos foram impregnados com cobalto de acordo com procedimento descrito anteriormente no item 5.1.2, via impregnação incipiente.

### **5.1.3.1 Síntese do fosfato de nióbio na superfície dos carvões**

A síntese do fosfato de nióbio na superfície dos carvões foi feita a partir de duas metodologias diferentes, sendo uma a partir do tratamento com solução de ácido fosfórico e outra com solução de di-hidrogenofosfato de amônio. Ambos os métodos de síntese foram desenvolvidos baseando-se em trabalhos da literatura que reportaram a síntese do fosfato de nióbio a partir de precursores de nióbio mássicos (*bulk*), ou seja, que não eram dispersos em nenhum suporte (ORDOMSKY et al., 2013; SUN; AUROUX; SHEN, 2006; WANG; CHEN; LIU, 2018). Apenas um recente trabalho reportou a síntese de um catalisador de fosfato de nióbio suportado avaliado para reações de hidro-alquilação e hidroxidação (SAMIKANNU et al., 2020).

Para realização do primeiro método, cerca de 2,50 g dos materiais contendo nióbio preparados previamente foram adicionados a um erlenmeyer juntamente com 250,0 mL de uma solução de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) com concentração de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . A mistura foi mantida em agitação magnética de 500 rpm e à temperatura de  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  por 7 h. Em seguida, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente e mantido em repouso por 12 h. A mistura foi filtrada a vácuo e o sólido lavado com água ultrapura até que a solução filtrada apresentasse pH 7. Por último, o sólido obtido foi seco em estufa a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 h.

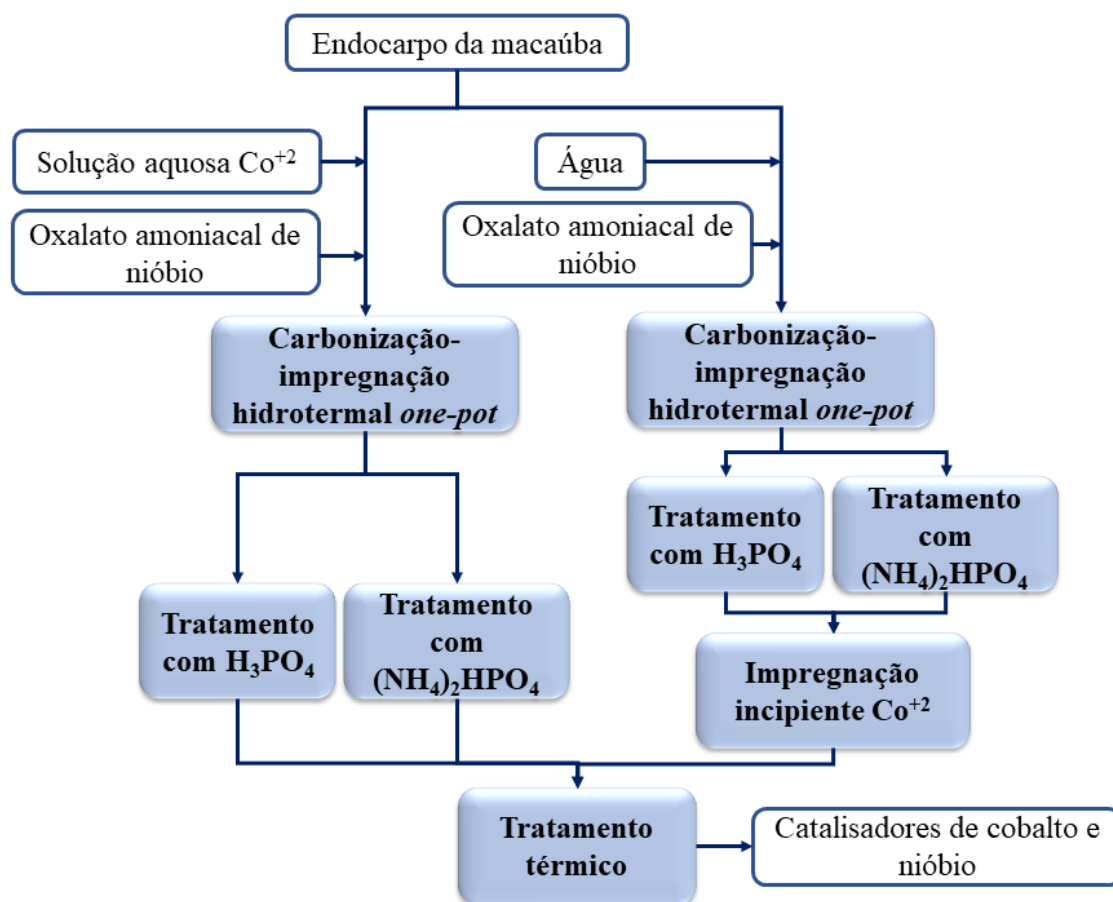
Para a síntese com hidrogenofosfato de di-amônio ( $(NH_4)_2HPO_4$ ), cerca de 5,00 g dos materiais preparados anteriormente, 10,00 g de  $(NH_4)_2HPO_4$  e 250,0 mL de água ultrapura foram adicionados a um erlenmeyer. A mistura foi mantida em agitação magnética de 500 rpm e a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 7 h. Em seguida, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente e mantido em repouso por 12 h. A mistura foi filtrada a vácuo e o sólido lavado com água ultrapura até que a solução filtrada apresentasse pH 7. Por último, o sólido obtido foi seco em estufa a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 h.

### **5.1.3.2 Decomposição térmica dos precursores de cobalto, nióbio e fosfato**

Os catalisadores bifuncionais de cobalto e fosfato de nióbio suportados em carvão foram submetidos a tratamento térmico e lavagens de acordo com método já descrito no item 5.1.2.2.

O fluxograma presente na Figura 5 apresenta um resumo da síntese dos catalisadores de cobalto e nióbio.

Figura 5. Fluxograma da síntese dos catalisadores de cobalto e nióbio.



Os catalisadores foram codificados como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Códigos para os catalisadores bifuncionais de cobalto e fosfato de nióbio de acordo com os métodos de síntese utilizados.

Código	Precursor de fosfato utilizado	Método de impregnação do cobalto
CoNbP1/CH <sub>op</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Síntese hidrotérmal <i>one-pot</i>
CoNbP2/CH <sub>op</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Síntese hidrotérmal <i>one-pot</i>
CoNbP1/CH <sub>iw</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Impregnação incipiente
CoNbP2/CH <sub>iw</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Impregnação incipiente

## **5.2 Caracterização dos catalisadores sintetizados**

Os catalisadores foram extensamente caracterizados por diversas técnicas analíticas, como difração de raios-x, espectroscopia na região do infravermelho médio, adsorção gasosa de N<sub>2</sub>, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X. Determinou-se a presença de grupos ácidos nos sólidos por espectroscopia de infravermelho após adsorção de piridina. Além disso, os teores dos metais cobalto e nióbio foram determinados. Os procedimentos detalhados são apresentados a seguir.

### **5.2.1 Determinação do teor de cobalto nos catalisadores por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS/MS)**

O teor de cobalto nos catalisadores sintetizados foi determinado em equipamento espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS/MS), modelo 8800 da marca Agilent Technologies. Todas leituras foram realizadas em triplicata.

Previamente às análises, as amostras foram digeridas em um digestor de amostras assistido por microondas Ethos Easy da marca Milestone, utilizando ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, 65 % v/v), ácido clorídrico (HCl, 37 % v/v) e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30 % m/m). Diluições posteriores foram realizadas de acordo com a necessidade de cada amostra.

A solução estoque multielementar foi adquirida da Inorganic Ventures (EUA) contendo os metais analisados e foi diluída para obtenção das curvas analíticas em solução de HNO<sub>3</sub> e HCl (ambos destilados previamente) com teor ácido de aproximadamente 2%.

### **5.2.2 Espectroscopia de fluorescência de raios-X**

Quantificou-se o teor nióbio nos catalisadores sintetizados a partir da técnica de espectroscopia de fluorescência de raios-X. Para isso, construíram-se curvas analíticas a partir de soluções sólidas preparadas com quantidades conhecidas de Nb, utilizando como matriz sólida o carvão hidrotermal sintetizado como descrito no item 5.1.2.1. As leituras foram realizadas em triplicata, em espectrômetro de fluorescência de raios-X, modelo EDX-800, da Shimadzu, sob vácuo.

### 5.2.3 Difração de raios-X (DRX)

Todos os sólidos sintetizados foram analisados por difração de raios-X. Os difratogramas foram obtidos em equipamento da Shimadzu, modelo XRD-6000, com tubo de cobre. Os experimentos foram realizados com tensão de 30 kV, corrente de 30 mA e velocidade de varredura de  $4^\circ \text{ min}^{-1}$ , sendo o intervalo de  $2\theta$  na faixa de 10 a  $70^\circ$ .

### 5.2.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio

Os sólidos foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) médio. Os espectros foram obtidos em espectrômetro modelo Nicolet iS5 FTIR da marca ThermoFisher. Realizaram-se 32 varreduras com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram previamente pastilhadas utilizando KBr como solvente sólido (KBr Uvasol® para espectroscopia IV, Merck), sendo a concentração final das soluções sólidas de 0,2 %m/m de amostra. O background foi lido utilizando uma pastilha de KBr na ausência de amostra.

#### 5.2.4.1 Determinação qualitativa de sítios ácidos – adsorção de piridina

Para determinar a presença e identificar sítios ácidos de Bronsted e de Lewis nos sólidos sintetizados, foi realizada a adsorção de piridina seguida da análise dos sólidos por espectroscopia na região do IV. Inicialmente, pesaram-se cerca de 10 mg dos catalisadores em cadinhos, os quais foram aquecidos até  $200^\circ \text{C}$ , durante 2 h, sob fluxo de  $\text{N}_2$  de  $0,5 \text{ L min}^{-1}$ , em um forno horizontal tubular com retorta de quartzo (modelo AN1080, Analógica). Em seguida, a temperatura do forno foi reduzida para  $50^\circ \text{C}$  e direcionou-se o fluxo de  $\text{N}_2$  para um trap contendo cerca de 100 mL de piridina, que foi conectado à retorta do forno por uma mangueira, visando promover a adsorção da piridina nos sítios ácidos dos catalisadores. Após 3 h, removeu-se o trap com a piridina da montagem e conectou-se novamente o fluxo de  $\text{N}_2$  diretamente ao forno, o qual foi aquecido à temperatura de  $100^\circ \text{C}$ , na qual se manteve por 1 h para remoção da piridina fisiossorida. Por fim, as amostras dos catalisadores foram analisadas por IV como descrito no item 5.2.4.

### 5.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Os catalisadores foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão acoplada à espectroscopia de energia dispersiva. As micrografias e os espectros foram obtidos em

equipamento Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kV, com Detector (EDAX) de Si-Li para Espectroscopia de Raio-X por Dispersão em Energia (EDS), no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (CM-UFGM). Previamente às análises, as amostras foram dispersas em álcool isopropílico em ultrassom por 10 minutos e em seguida foram depositadas em telas do tipo Carbon Film.

### **5.2.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)**

As análises de XPS foram realizadas pelo Centro Multiusuário do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina (CCT-UDESC). Os espectros foram obtidos em equipamento da marca TermoFisher Scientific, modelo K-Alpha, com fonte de radiação Al-K $\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  eV), sob ultra-vácuo de  $10^{-7}$  mBar. A varredura inicial para identificação dos elementos presentes foi feita com resolução de 1,0 eV e *pass energy* de 200 eV. Em seguida, varreduras nas regiões dos átomos encontrados foram feitas com resolução de 0,10 eV e *pass energy* de 50 eV.

## **5.3 Testes catalíticos**

### **5.3.1 Reações de desoxigenação do ácido oleico com os catalisadores de cobalto suportado em carbono**

O estudo da atividade dos catalisadores de cobalto sintetizados para produção de bio-hidrocarbonetos a partir de matérias graxas, como óleos vegetais e residuais, foi realizado inicialmente utilizando ácido oleico como composto modelo. As reações foram realizadas em batelada, em reator Parr, com vaso reacional de 100 mL e controlador modelo 4348.

Duas diferentes condições reacionais foram usadas inicialmente a fim de se avaliar a dependência de hidrogênio para cada catalisador sintetizado. Para isso, realizaram-se reações na presença e ausência de solvente, mantendo-se inalteradas todas as outras condições reacionais. O solvente foi utilizado como maneira de aumentar o volume reacional quando se utilizou menor quantidade de reagente, para garantir o volume mínimo recomendado para utilização do reator. Considerando que o reator foi inicialmente pressurizado com a mesma pressão de H<sub>2</sub> nas duas condições, considera-se que, na reação com solvente, ou seja, maior razão H<sub>2</sub>/ácido oleico, não há limitação de H<sub>2</sub> disponível, enquanto que na reação sem solvente, o H<sub>2</sub> disponível é um reagente limitante. Os cálculos envolvendo as relações

estequiométricas das quantidades de H<sub>2</sub> e reagentes foram descritos em trabalho anterior (MOREIRA, 2018). A proporção de catalisador foi mantida em todas as reações, sendo de 10 % m/m em relação à matéria-prima graxa.

Para as reações com solvente, cerca de 0,50 g de catalisador, 5,00 g de ácido oleico (PS, Dinâmica) e 10,00 g de decano (PS, Merck) foram adicionados ao vaso reacional. Em seguida, o reator foi fechado, purgado e pressurizado com 30 bar de H<sub>2</sub>. Já as reações na ausência de solvente foram realizadas para os catalisadores que apresentaram bom desempenho nas reações com solvente. Para isso, cerca de 1,00 g de catalisador e 10,00 g de ácido graxo foram adicionados ao vaso reacional. O reator foi então fechado, purgado e pressurizado com 30 bar de H<sub>2</sub>.

Todas as reações foram realizadas à temperatura de 350 °C, durante 3 h e com agitação mecânica de 300 rpm. Reações denominadas “brancos” foram realizadas sob as mesmas condições apresentadas, porém na ausência de catalisador, para avaliar a ocorrência de reações não catalisadas e a influência da presença dos catalisadores nos produtos formados.

Ao final das reações, os produtos foram centrifugados em 7000 rpm por 30 min, para separação do catalisador. Em seguida, os produtos líquidos foram secos utilizando agente secante sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), considerando a possibilidade de formação de água durante reações. Por último, a mistura obtida foi filtrada para retirada do agente secante. Os produtos reacionais foram transferidos para frascos de cor âmbar e armazenados em geladeira para evitar a perda de compostos voláteis e possível degradação dos produtos. Em algumas reações, obtiveram-se produtos sólidos, o que dificultou a separação dos produtos dos catalisadores. Nesses casos, a separação foi feita por filtração simples a quente, em estufa a 70 °C.

Os catalisadores após uso foram lavados utilizando cerca de 30,0 mL de solução 1:1 de hexano e éter de petróleo. Cada catalisador foi colocado junto com a solução em um béquer e agitado por 1h em ultrassom. Em seguida, a mistura foi filtrada a vácuo e o catalisador seco em estufa a 105 °C por 12 h.



### 5.3.2 Reações de desoxigenação do ácido oleico com os catalisadores bifuncionais de cobalto e fosfato de nióbio suportados em carbono

Os catalisadores bifuncionais de cobalto e fosfato de nióbio foram utilizados em reações de desoxigenação do ácido oleico. Nesse caso, realizaram-se apenas reações na ausência de solvente, uma vez que os catalisadores de cobalto se mostraram eficientes para desoxigenação nessas condições. As reações foram realizadas então de acordo com procedimentos e condições reacionais descritas no item 5.3.1.

A Tabela 4 apresenta um resumo das reações realizadas com as respectivas condições reacionais.

Tabela 4. Códigos das reações realizadas com 30 bar de H<sub>2</sub>, à temperatura de 350 °C, durante 3h.

<b>Código da Reação</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Solvente</b>
<b>RH<sub>2</sub>-Co1/CH<sub>op</sub></b>	Co1/CH <sub>op</sub>	Sem solvente
<b>RH<sub>2</sub>D-Co1/CH<sub>op</sub></b>	Co1/CH <sub>op</sub>	Decano
<b>RH<sub>2</sub>-Co2/CH<sub>op</sub></b>	Co2/CH <sub>op</sub>	Sem solvente
<b>RH<sub>2</sub>D-Co2/CH<sub>op</sub></b>	Co2/CH <sub>op</sub>	Decano
<b>RH<sub>2</sub>-Co3/CH<sub>op</sub></b>	Co3/CH <sub>op</sub>	Sem solvente
<b>RH<sub>2</sub>D-Co3/CH<sub>op</sub></b>	Co3/CH <sub>op</sub>	Decano
<b>RH<sub>2</sub>-Co/CH<sub>iw</sub></b>	Co/CH <sub>iw</sub>	Sem solvente
<b>RH<sub>2</sub>D-Co/CH<sub>iw</sub></b>	Co/CH <sub>iw</sub>	Decano
<b>RH<sub>2</sub>-Co/CA<sub>iw</sub></b>	Co/CA <sub>iw</sub>	Sem solvente
<b>RH<sub>2</sub>D-Co/CA<sub>iw</sub></b>	Co/CA <sub>iw</sub>	Decano
<b>RH<sub>2</sub>-B</b>	Branco	Sem solvente
<b>RH<sub>2</sub>D-B</b>	Branco	Decano
<b>RH<sub>2</sub>-CoNbP1/CH<sub>op</sub></b>	CoNbP1/CH <sub>op</sub>	Sem solvente
<b>RH<sub>2</sub>-CoNbP2/CH<sub>op</sub></b>	CoNbP2/CH <sub>op</sub>	Sem solvente
<b>RH<sub>2</sub>-CoNbP1/CH<sub>iw</sub></b>	CoNbP1/CH <sub>iw</sub>	Sem solvente
<b>RH<sub>2</sub>-CoNbP2/CH<sub>iw</sub></b>	CoNbP2/CH <sub>iw</sub>	Sem solvente

### 5.3.3 Caracterização dos produtos

Os produtos líquidos sintetizados foram caracterizados qualitativa e quantitativamente por espectroscopia na região do IV médio, a fim de se determinar a eficiência dos catalisadores para reações de desoxigenação. Além disso, a composição dos produtos foi determinada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), a fim de se determinar a composição destes e os os mecanismos predominantes.

#### 5.3.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio

Os espectros dos produtos foram obtidos em espectrômetro modelo Nicolet iS5 FTIR da marca ThermoFisher, usando-se 32 varreduras e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  em célula de diamante por reflectância total atenuada (ATR). O background foi obtido na ausência das amostras. A avaliação qualitativa da eficiência dos catalisadores para reações de desoxigenação foi realizada pela análise visual dos espectros de IV obtidos para os produtos das reações, a partir da variação de intensidade relativa das bandas relacionadas aos grupos oxigenados presentes no material de partida e remanescentes nos produtos não convertidos, como C=O de ácidos carboxílicos.

Já a análise quantitativa foi feita a partir da construção de uma curva de calibração que relaciona a absorbância medida na região de comprimento de onda referente ao estiramento da ligação C=O de ácidos carboxílicos com a concentração de ácido oleico. Para isso, prepararam-se misturas com quantidades determinadas de ácido oleico em diesel. A partir da curva, determinaram-se as concentrações mássicas de ácido oleico nos produtos. A partir desse valor, calcularam-se as conversões obtidas em cada reação, de acordo com a Equação 1.

$$\text{Conversão (\%m/m)} = 100 - \left( \frac{100 \times \%AGL_f}{\%AGL_i} \right) \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

$\%AGL_f$  = teor de AGLs do produto final em % m/m;

$\%AGL_i$  = teor de AGLs dos reagentes em %m/m.

### 5.3.3.2 *Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)*

A determinação da composição dos produtos líquidos das reações foi feita utilizando cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). Apenas os produtos das reações com conversão superior a 85 % m/m foram analisados por essa técnica.

A volatilidade dos compostos a serem analisados por cromatografia gasosa deve ser suficientemente alta para que possam ser injetados na coluna. Por isso, compostos com grupos polares e com alta massa molar, como triglicerídeos e ácidos graxos, não devem ser diretamente analisados por essa técnica. Sendo assim, foi necessário realizar a derivatização das amostras previamente às análises, a partir da sililação dos AGLs. Para tal, adicionaram-se 10  $\mu\text{L}$  do agente sililante N-metil-N-(trimetilsilil) trifluoroacetamida a 0,1 g de amostra. Deixou-se a mistura em repouso à temperatura ambiente por 30 minutos e em seguida adicionaram-se 600  $\mu\text{L}$  de diclorometano e aproximadamente 0,1 g do agente secante sulfato de sódio anidro. A mistura foi agitada e filtrada em seringa com filtro de membrana de politetrafluoretileno com porosidade de 0,2  $\mu\text{m}$ .

As amostras foram analisadas em cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas da marca Shimadzu, modelo QP5050 com injetor automático AOC-20i. As condições cromatográficas consistiram na utilização de uma coluna Pona (100 m x 0,25 mm, 0,5  $\mu\text{m}$ ) e temperaturas do injetor e da interface de 280°C e 260°C, respectivamente. A programação da temperatura do forno foi: temperatura de 50 °C mantida 10 minutos, seguida de aquecimento até a temperatura de 185 °C, utilizando taxa de aquecimento de 2,5 °C  $\text{min}^{-1}$  e, por fim, com taxa de aquecimento de 5 °C  $\text{min}^{-1}$  elevou-se a temperatura até 250 °C, mantendo-se esse patamar por 43 minutos. O volume injetado foi de 1  $\mu\text{L}$  com split 70:1 e como gás de arraste utilizou-se hélio a um fluxo constante de 0,8  $\text{mL min}^{-1}$ . A faixa de aquisição do espectrômetro de massas foi de m/z 45 a 500 de 13 a 120 minutos.

Para realizar a identificação dos picos obtidos nos cromatogramas, utilizou-se o software GC-MS Solutions e as bibliotecas Wiley 229 e NIST 05. Consideraram-se apenas os picos com porcentagem de área igual ou maior que 0,10% e o nível mínimo de similaridade aceito foi de 85%. Picos relativos aos compostos utilizados durante o preparo de amostra, como o diclorometano e o agente sililante, e ao solvente utilizado nas reações foram desconsiderados.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Caracterização dos catalisadores

#### 6.1.1 Determinação dos teores de cobalto e nióbio nos catalisadores

Os teores mássicos de cobalto e nióbio, determinados por ICP-MS/MS e espectroscopia de fluorescência de raios-X, respectivamente, estão apresentados na Tabela 5. Como esperado, o aumento na concentração da solução de íons  $\text{Co}^{2+}$ , utilizada na síntese *one-pot*, resultou em um aumento praticamente diretamente proporcional dos teores de cobalto obtidos nos catalisadores finais.

Tabela 5. Teores de cobalto e nióbio obtidos para os catalisadores sintetizados.

Catalisador	Teor de cobalto (% m/m) <sup>a</sup>	Teor de nióbio (% m/m) <sup>b</sup>
Co1/CH <sub>op</sub>	3,6	-
Co2/CH <sub>op</sub>	6,4	-
Co3/CH <sub>op</sub>	13,0	-
Co/CH <sub>iw</sub>	19,0	-
Co/CA <sub>iw</sub>	18,8	-
CoNbP1/CH <sub>op</sub>	6,8	18
CoNbP2/CH <sub>op</sub>	19,6	10
CoNbP1/CH <sub>iw</sub>	17,3	8
CoNbP2/CH <sub>iw</sub>	20,9	7

<sup>a</sup> Valores obtidos pela técnica ICP-MS/MS como descrito no item 5.2.1.

<sup>b</sup> Valores obtidos pela técnica de fluorescência de raios-X como descrito no item 5.2.2.

Os materiais que foram impregnados com cobalto pelo método de impregnação incipiente obtiveram valores maiores de teor de cobalto do que o esperado. Essa diferença, considerando que o método empregado na impregnação incipiente objetivava produzir um catalisador com cerca de 15 % m/m, pode ser explicada pela possível ocorrência de perda de carbono do suporte no tratamento térmico posterior em extensão maior do que a prevista por resultados de análises térmicas prévios. Essa maior extensão da perda de massa pode ser

justificada pela ocorrência de reações adicionais de decomposição que o suporte pode sofrer durante o tratamento térmico na presença do cobalto e que podem ocorrer em diferentes extensões para cada catalisador.

Acerca dos catalisadores de cobalto e nióbio, pode se observar uma diferença considerável em relação aos teores de Co e Nb obtidos para o CoNbP1/CH<sub>op</sub> quando comparado aos outros, sendo que este catalisador apresentou um teor menor de cobalto (6,8 % m/m) e maior de nióbio (18 % m/m). Essa diferença é resultante da ocorrência de lixiviação do cobalto durante a realização do tratamento com ácido fosfórico, justificada pela maior solubilidade do fosfato de cobalto formado em meios mais ácidos. Essa hipótese também pode ser confirmada pela obtenção de solução com coloração rosada ao final do tratamento com ácido fosfórico desse catalisador, indício da presença de íons Co<sup>2+</sup> na solução. É importante ressaltar que o método de quantificação do teor de nióbio utilizado apresenta limitações e características que podem resultar em possíveis erros. Dentre essas limitações, destaca-se a utilização de soluções sólidas como padrões para construir a curva analítica, que podem apresentar problemas de homogeneidade. Esse método foi escolhido pois a abertura de amostras de compostos de nióbio é dificilmente alcançada por métodos úmidos, sendo necessária a realização de métodos mais complexos com a utilização de fundentes.

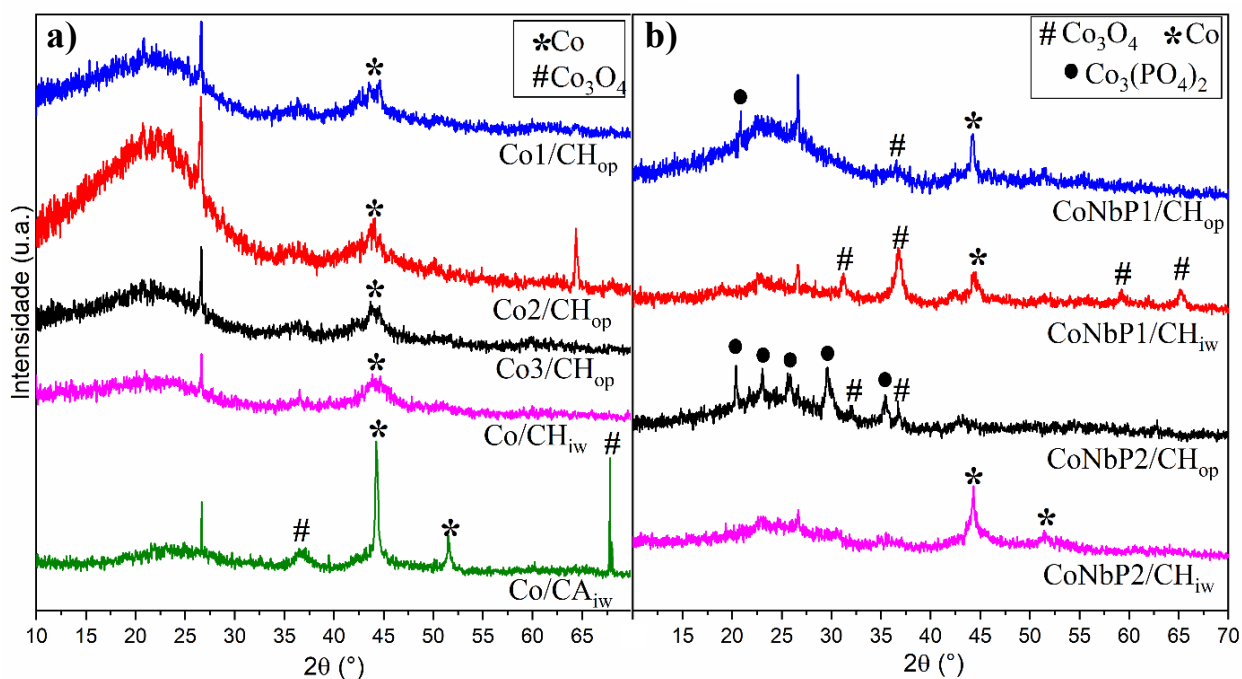
O método de preparo das amostras para o ICP-MS/MS e esta técnica também apresentam pontos importantes que podem ocasionar na obtenção de resultados subestimados. É possível que a digestão das amostras não tenha resultado na total lixiviação dos átomos de cobalto impregnados no suporte. Além disso, são necessárias altas diluições da amostra que podem propagar erros consideráveis. Nesse sentido, análises adicionais semi-quantitativas por fluorescência de raios-x de todos os catalisadores também foram realizadas de maneira a confirmar os resultados obtidos para o teor de cobalto por ICP-MS/MS. Esses resultados nos levaram à hipótese de que os valores determinados por ICP-MS/MS podem estar um pouco subestimados. Entretanto, são valores que auxiliarão na discussão da performance catalítica dos materiais de maneira comparativa.

### **6.1.2 Difração de raios-X (DRX)**

Dentre as fases cristalinas do cobalto mais reportadas na literatura podemos ressaltar a cúbica de fase centrada (fcc), mais estável termodinamicamente a temperaturas acima de 450 °C, e a hexagonal compacta (hcp), mais estável a temperaturas menores. Ambas as fases

podem coexistir a temperatura ambiente, sendo que a fcc é geralmente a mais predominante para partículas pequenas e a hcp obtida normalmente por métodos solvotermiais (DINEGA; BAWENDI, 1999; YAN et al., 2014). Os difratogramas de raios-X dos catalisadores sintetizados estão apresentados na Figura 6.

Figura 6. Difratogramas de raios-X dos catalisadores de cobalto (a) e dos catalisadores de cobalto e nióbio (b) sintetizados.



A partir da análise dos difratogramas dos catalisadores de cobalto (Figura 6-a) é possível observar a presença de picos relativos ao cobalto metálico em todas as amostras, um forte indício de que houve a redução carbotérmica dos óxidos desse metal à sua fase metálica. Para todos os catalisadores com carvão hidrotermal, picos largos e fracos, assinalados por asteriscos, são observados na região de 44,5 °, podendo ser associados às fases hcp e fcc do cobalto, indicando para a existência simultânea das duas fases cristalográficas (XIAO et al., 2016). Para esses catalisadores, a baixa intensidade desse pico e a inexistência de outros sinais relativos ao cobalto metálico indicam o fato de que as partículas metálicas nesses materiais sejam muito pequenas e, principalmente para os catalisadores Co3/CH<sub>op</sub> e Co/CH<sub>iw</sub>, bem dispersas, uma vez que estes apresentam alto teor de cobalto. Além disso, para os catalisadores sintetizados com carvão hidrotermal, nenhum pico associado a formas oxidadas de cobalto foi observado. Já o difratograma do catalisador Co/CA<sub>iw</sub> apresentou picos mais finos e intensos em 44,3 e 51,5 °, associados a fase fcc de cobalto metálico, e em 67,8 °, pico atribuído à presença de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (OCHOA-HERNÁNDEZ et al., 2013). Nesse sentido, é

possível afirmar que, para o catalisador com carvão ativado, a redução carbotérmica dos precursores de cobalto não ocorreu totalmente como para os catalisadores produzidos com carvão hidrotermal, resultando na coexistência de espécies reduzidas e oxidadas de cobalto.

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores de cobalto e nióbio estão apresentados na Figura 6-b. Os picos observados em 20,8, 23,2, 25,7 e 29,5° são relativos à fase cristalina do fosfato de cobalto e o pico observado em 35,5° foi atribuído ao fosfato de cobalto hidratado (LI et al., 2018a; YUAN et al., 2016). O pico em 20,8° foi identificado nos difratogramas dos catalisadores sintetizados a partir do método *one-pot*, e os demais apenas no difratograma do catalisador CoNbP2/CH<sub>op</sub>. A presença desses picos indica que o tratamento com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> dos materiais com cobalto e nióbio resultou na formação de fosfatos de cobalto, diminuindo assim a quantidade desse metal na forma de metal ou de óxidos. Além disso, os picos associados aos fosfatos de cobalto não foram identificados nos difratogramas dos catalisadores CoNbP1/CH<sub>iw</sub> e CoNbP2/CH<sub>iw</sub>, como era esperado, uma vez que a incorporação do cobalto durante o processo de síntese desses materiais ocorreu apenas após o tratamento com os agentes fosforados. Nos difratogramas de todos catalisadores de cobalto e nióbio também se identificaram picos relativos à forma metálica do cobalto, com diferentes intensidades, indicando uma diferença entre o tamanho de partículas metálicas entre os materiais. Os catalisadores CoNbP1/CH<sub>op</sub> e CoNbP2/CH<sub>iw</sub> apresentaram picos bem intensos em 44,2°, o que sugere que estes apresentem partículas de cobalto metálico maiores que os outros, principalmente CoNbP1/CH<sub>op</sub>, considerando o menor teor de cobalto apresentado no item anterior. Picos em 31,2, 36,7, 59,2 e 65,3° foram atribuídos ao óxido de cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (ZHOU et al., 2020), sendo identificados nos catalisadores CoNbP1/CH<sub>op</sub>, CoNbP2/CH<sub>op</sub> e CoNbP1/CH<sub>iw</sub>. O não aparecimento de picos relativos ao fosfato de nióbio nos difratogramas pode ser justificado pelo fato de que esse composto apresenta estrutura amorfa mesmo quando tratado em temperaturas mais altas.

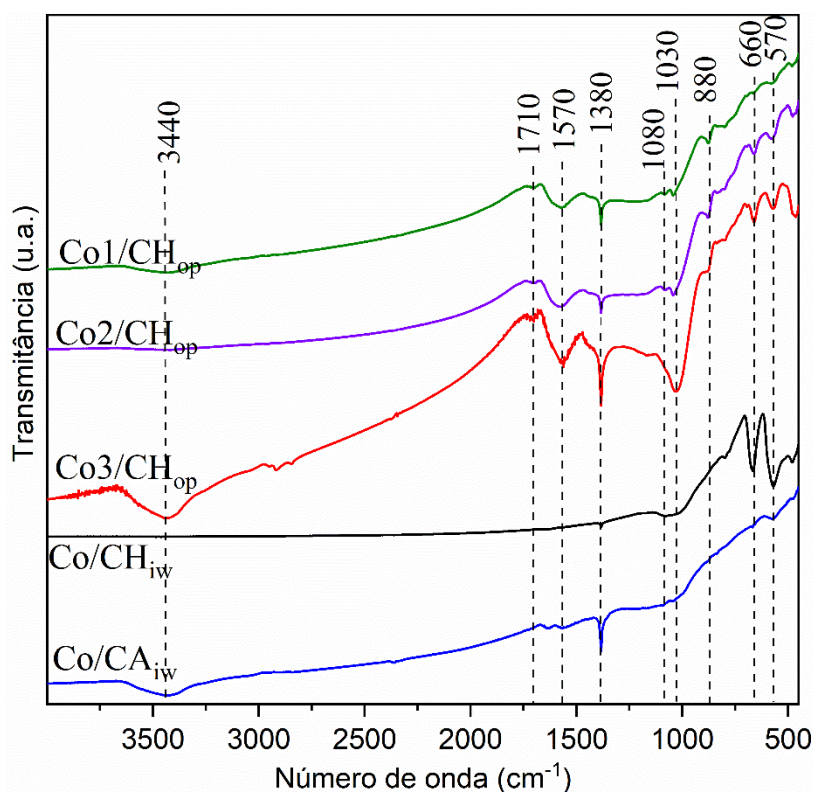
Em comum nos difratogramas de todos catalisadores sintetizados, observa-se um pico fino em 26,6°, atribuído ao plano de difração (002) do ordenamento dos anéis aromáticos de carbono, característico de estrutura grafitica (PRAUCHNER et al., 2005; QIU et al., 2019).

### 6.1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio (IV)

Os espectros de transmissão na região do infravermelho médio obtidos para os materiais com cobalto são apresentados na Figura 7. A presença de uma banda larga na região

de  $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ , a qual é atribuída à vibração da ligação O-H (BINIAK et al., 1997), é observada nos espectros de todos catalisadores, exceto o  $\text{Co}/\text{CH}_{iw}$ , indicando para a presença de grupos hidroxila na superfície desses materiais, principalmente nos  $\text{Co}_3/\text{CH}_{op}$ , nos quais a intensidade dessa banda é maior. Na região de  $1710 \text{ cm}^{-1}$ , nos espectros dos catalisadores de cobalto obtidos pelo método *one-pot*, é possível observar uma banda bem fraca que pode ser associada à ligação C=O de ácidos carboxílicos (MORENO-CASTILLA; LÓPEZ-RAMÓN; CARRASCO-MARÍN, 2000). Além disso, também no espectro dos catalisadores *one-pot*, observa-se uma banda intensa e um pouco alargada em  $1570 \text{ cm}^{-1}$ , que aparenta ser resultante da sobreposição de bandas relativas à presença de anéis aromáticos ligados a grupos carbonílicos e ao grupamento  $-\text{NO}_2$  (BINIAK et al., 1997).

Figura 7. Espectros de transmissão na região do infravermelho médio para os catalisadores de cobalto obtidos em pastilha de KBr.



A banda fina observada em  $1380 \text{ cm}^{-1}$  não pode ser associada inequivocadamente a um único grupamento, podendo ser atribuída à presença de um grupamento carboxil-carbonato ou ao estiramento da ligação N-O (BURG; CAGNIANT, 2008). Ambas atribuições são aceitáveis considerando a possibilidade da presença de ambos os grupos na superfície do material, além da existência de outras bandas que estão relacionadas a esses grupamentos. A existência de bandas associadas à presença do grupo nitro pode ser explicada pela utilização



do nitrato de cobalto como precursor do metal, resultando na incorporação do grupo  $-\text{NO}_2$  na superfície do carvão. As bandas em  $1030$  e  $1080\text{ cm}^{-1}$  correspondem a vibração da ligação C-O de álcoois e éteres, respectivamente. A banda em  $880\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a ligação C-H de anéis aromáticos (LI; LI; LIU, 2011). Por último, as bandas em  $660$  e  $570\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento da ligação M-O para o metal coordenado tetraedricamente e octaedricamente, respectivamente (HERRERO et al., 2007).

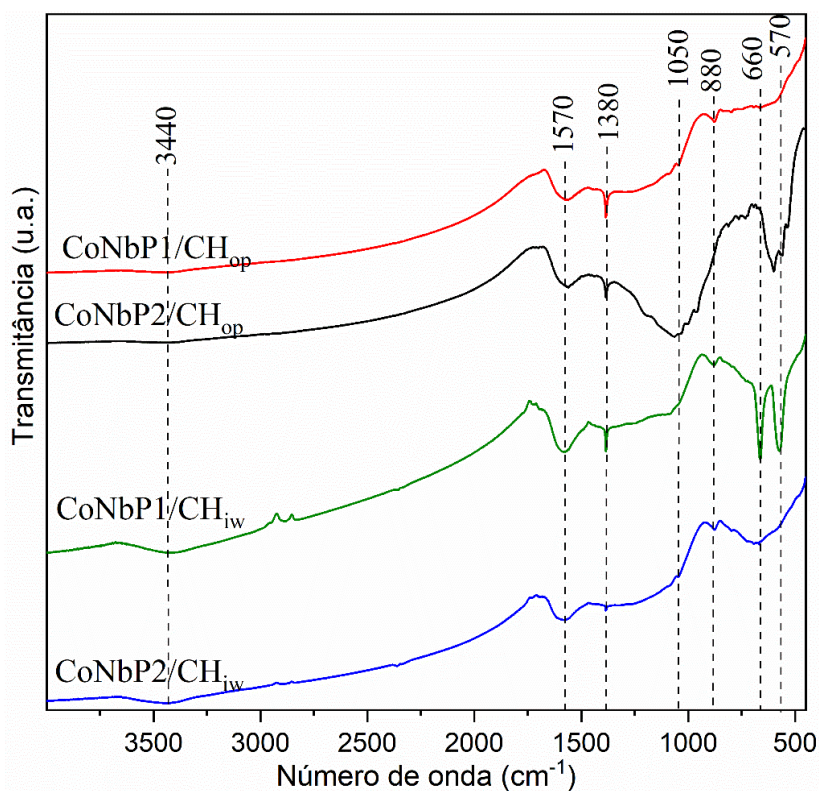
Uma observação importante a se ressaltar é a ausência de bandas relacionadas a grupamentos C-O, O-H e C=O no espectro do catalisador  $\text{Co}/\text{CH}_{\text{iw}}$ , o que pode ser justificado pela ocorrência de interação entre os íons cobalto e os grupos oxigenados durante o processo de impregnação, resultando na formação de ligações Co-O e na extinção desses grupos funcionais. Por outro lado, a presença de bandas associadas a ligações oxigenadas nos espectros dos materiais obtidos a partir da síntese *one-pot* mostra que esse método foi eficiente para impregnar e ao mesmo tempo manter a presença de grupos funcionais oxigenados.

Para os espectros dos catalisadores com cobalto e nióbio tratados com agentes fosforados apresentados na Figura 8, observamos a presença de algumas bandas em comum com os catalisadores de cobalto. A banda em  $3440\text{ cm}^{-1}$  aparece apenas para os catalisadores  $\text{CoNbP1}/\text{CH}_{\text{iw}}$  e  $\text{CoNbP1}/\text{CH}_{\text{iw}}$ , mesmo que fracamente, indicando a presença de grupos O-H na sua superfície. Além disso, em todos os espectros desses materiais, observou-se a presença de banda em  $1570\text{ cm}^{-1}$ , mostrando que mesmo após a incorporação do Nb e o tratamento com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , os anéis aromáticos associados a ligações C=O e os grupamentos  $-\text{NO}_2$  continuaram presentes. A banda em  $880\text{ cm}^{-1}$  associada a presença de anéis aromáticos também aparece nos espectros da Figura 8. Já as bandas em  $660$  e  $570\text{ cm}^{-1}$ , relativas às ligações cobalto-oxigênio, aparecem apenas nos espectros dos catalisadores  $\text{CoNbP2}/\text{CH}_{\text{op}}$  e  $\text{CoNbP1}/\text{CH}_{\text{iw}}$ .

As bandas em  $1080$  e em  $1030\text{ cm}^{-1}$  não são observadas, dando lugar a uma nova banda larga em  $1050\text{ cm}^{-1}$ , associada aos estiramentos das ligações P-O, P=O e P-O-C (ARMAROLI et al., 2000; HE et al., 2020), indicando a presença do grupo fosfato nesses materiais. Essa banda é mais evidente no espectro do catalisador  $\text{CoNbP2}/\text{CH}_{\text{op}}$ , podendo ser associada aos fosfatos de cobalto e nióbio formados a partir do tratamento com  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Já nos outros espectros essa banda não apresenta intensidade considerável, indicando que houve pouca ou nenhuma incorporação do fosfato nesses materiais. Essas observações se

justificam pelo fato de que os materiais impregnados com cobalto após o tratamento com os agentes fosforados tendem a incorporar menores quantidades de fosfato, considerando a baixa quantidade de Nb disponível, em comparação aos materiais sintetizados pelo método *one-pot* que tinham cobalto em alto teor. A formação do fosfato de cobalto não era desejável e foi comprovada pelos resultados de DRX para esses catalisadores, como apresentado anteriormente. Além disso, a baixa intensidade da banda em  $1050\text{ cm}^{-1}$  para o espectro do material CoNbP1/CHop é mais um indício de que o tratamento com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  do compósito Co-Nb-carbono resulta predominantemente na lixiviação do cobalto.

Figura 8. Espectros de transmissão na região do infravermelho médio para os catalisadores de cobalto e nióbio obtidos em pastilha de KBr.



### 6.1.3.1 Determinação qualitativa de sítios ácidos – adsorção de piridina

A identificação da presença de sítios ácidos de Lewis e de Bronsted nos catalisadores sintetizados a partir do método de adsorção de piridina não foi possível. Os espectros de transmissão na região do IV médio obtidos estão apresentados na Figura A 3 dos anexos. A partir das análises dos espectros não foi possível observar o surgimento de bandas na região de  $1700 - 1400\text{ cm}^{-1}$ , que estariam relacionadas à presença da piridina coordenada a sítios de Lewis, ou do íon piridinium, relativo à presença de sítios de Bronsted (ZAWADZKI, 1988).

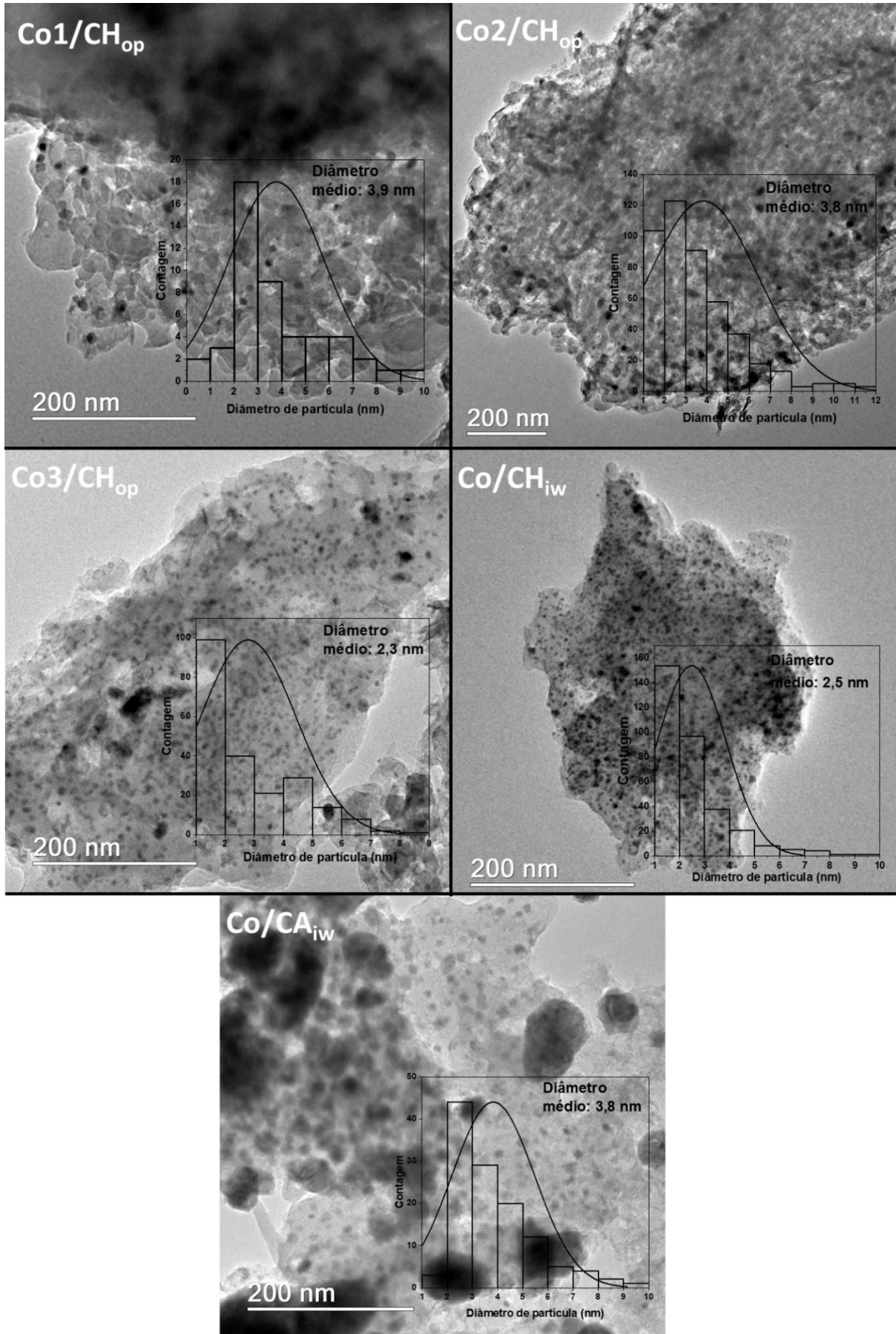
O não surgimento das bandas não necessariamente indica que essas espécies relativas à interação química da piridina com o catalisador não foram formadas em um nível detectável pela técnica de espectroscopia de IR. Essa é uma hipótese plausível principalmente para os materiais com Nb, nos quais se esperava a presença de sítios ácidos, considerando o pequeno teor de Nb disponível e, conseqüentemente, a baixa concentração de sítios ácidos. Além disso, só foi possível realizar as análises espectroscópicas utilizando-se pastilhas de KBr preparadas com concentração final de 0,2 % m/m dos catalisadores, resultando numa diluição muito alta.

Nesse sentido, é necessária a realização de outras análises para identificar e medir a acidez desses catalisadores. Nos testes catalíticos, a serem discutidos mais a frente, a ocorrência ou não de reações de isomerização dos hidrocarbonetos poderá fornecer informações sobre a presença de sítios de Bronsted (AUROUX et al., 2008).

#### **6.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

As micrografias e distribuições de tamanho de partícula metálica dos catalisadores de cobalto suportado em carvão estão apresentadas na Figura 9. Foi possível observar a presença de partículas de cobalto sobre o suporte carbonáceo em todas as imagens. Comparando-se os catalisadores sintetizados pelo método *one-pot*, é possível observar o aumento do número de partículas metálicas com o aumento da concentração da solução utilizada na síntese, como esperado. Entretanto, entre esses três materiais, a maior dispersão e o menor tamanho de partícula médio são observadas para o catalisador Co3/CH<sub>op</sub>. Além disso, é possível afirmar que os materiais Co3/CH<sub>op</sub> e Co/CH<sub>iw</sub> apresentaram tamanhos de partículas (2,3 e 2,8 nm, respectivamente) e dispersões bem semelhantes, indicando que a utilização dos dois diferentes métodos de impregnação não apresenta influência considerável nessas propriedades. Por outro lado, a utilização do carvão ativado como suporte resultou na obtenção de um tamanho médio de partículas um pouco maior (3,8 nm), quando comparado ao catalisador sintetizado pelo mesmo método de impregnação incipiente utilizando o carvão hidrotermal. Uma hipótese que poderia justificar essa diferença de tamanho nas partículas de cobalto é a maior quantidade de grupos funcionais geralmente encontrados na superfície dos carvões hidrotermais quando comparados a carvões ativados, que passam por processos térmicos a temperaturas muito altas, uma vez que os grupos superficiais são importantes para estabilizar as partículas formadas, a partir da formação de interações físico-químicas entre o suporte e o metal, impedindo a ocorrência de possível sinterização.

Figura 9. Micrografias dos catalisadores de cobalto obtidos por MET e distribuição de tamanho de partículas.



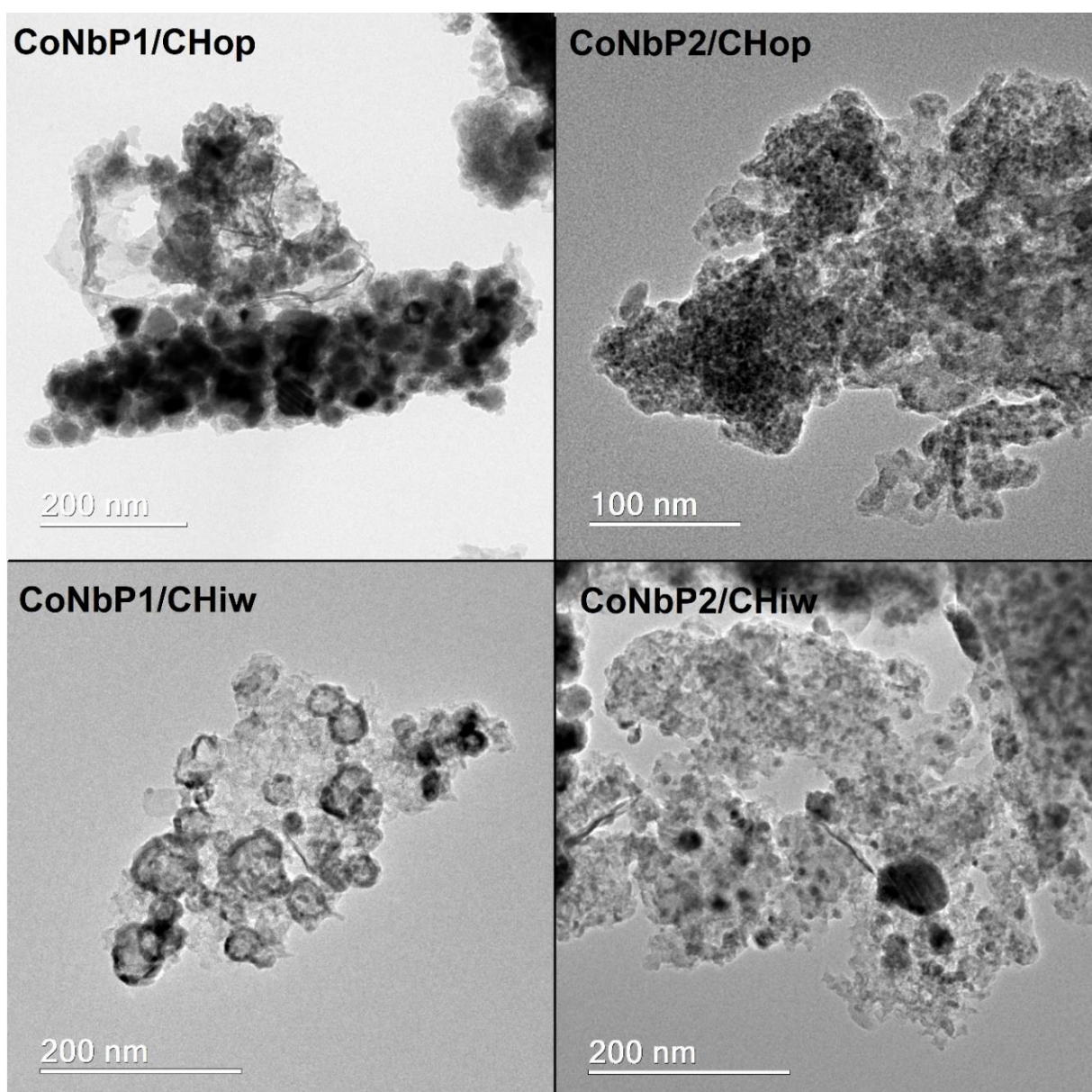
Vale ressaltar que as distribuições de diâmetro e os valores médios determinados para todos os catalisadores com carvão hidrotermal estão possivelmente superestimados, uma vez que a análise visual cuidadosa das imagens permite observar a presença de partículas bem pequenas e/ou clusters, que não apresentaram contraste suficiente para serem identificadas no processo de determinação desses parâmetros. Entretanto, para o catalisador Co/CA<sub>iw</sub>, esses parâmetros parecem estar subestimados, uma vez que podem ser observadas, nas micrografias desse material, regiões escurecidas que não podem ser identificadas inequivocadamente e que podem esconder aglomerados de partículas metálicas. Esses resultados corroboram as observações feitas a partir das análises de DRX relacionando a intensidade dos picos de difração com o tamanho das partículas, uma vez que apenas para o catalisador Co/CA<sub>iw</sub> foram identificados picos intensos relacionados a fases de compostos de cobalto, enquanto que para os outros catalisadores apenas picos largos e fracos foram observados.

Quando comparados a trabalhos prévios já apresentados na literatura, os resultados apresentados aqui se destacam em relação a obtenção de partículas metálicas pequenas, mesmo com altos teores de cobalto. A partir do método de impregnação incipiente sobre diversos suportes, reportaram-se diâmetros médios de aproximadamente 5 – 6 nm (ZHOU et al., 2020), 30 – 50 nm (OCHOA-HERNÁNDEZ et al., 2013) e 13 nm (SRIFA et al., 2015), estando a utilização de teores altos de metal associada ao aumento no tamanho médio das partículas. A utilização de métodos de impregnação alternativos aparece com potencial para obtenção de menores partículas, como o método de *grafting* reportado por WU et al. (2018a), que resultou na obtenção de partículas de 1,5 nm. Já no trabalho sobre a síntese de catalisadores de cobalto suportado em carbono pelo método de impregnação-carbonização *one-pot*, reportou-se a obtenção de partículas grandes de 50 nm (LIU et al., 2017).

Na Figura 10 estão apresentadas as micrografias obtidas por MET dos catalisadores de cobalto e nióbio suportados em carbono. Uma primeira importante observação é a diferença de morfologia entre os catalisadores tratados com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e os tratados com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Nas micrografias dos catalisadores sintetizados pelo tratamento com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> não foi possível identificar com clareza as partículas de cobalto. No caso do material CoNbP1/CHop, observou-se a presença de regiões escuras que se sobrepõem e podem ser atribuídas ao material carbonáceo e encobrir as partículas metálicas. Além disso, os resultados apresentados anteriormente mostraram que esse catalisador apresenta baixa quantidade de cobalto, o que pode ter dificultado ainda mais a identificação das partículas. Já na micrografia do catalisador CoNbP1/CH<sub>iw</sub> podemos observar a presença de algumas estruturas circulares, nas quais a

circunferência exterior apresenta coloração mais escura do que o interior. Entretanto, mesmo que esse material tenha alto teor de cobalto, como apresentados no item 6.1.1, não é possível diferenciar e identificar as partículas metálicas pelas micrografias obtidas. Essas observações acerca das diferentes morfologias desses dois catalisadores nos permitem inferir que o tratamento com ácido fosfórico gerou alterações significativas em suas superfícies, como o rearranjo de partículas metálicas e até mesmo alterações na matriz de carbono.

Figura 10. Micrografias dos catalisadores de cobalto e nióbio obtidas por MET.



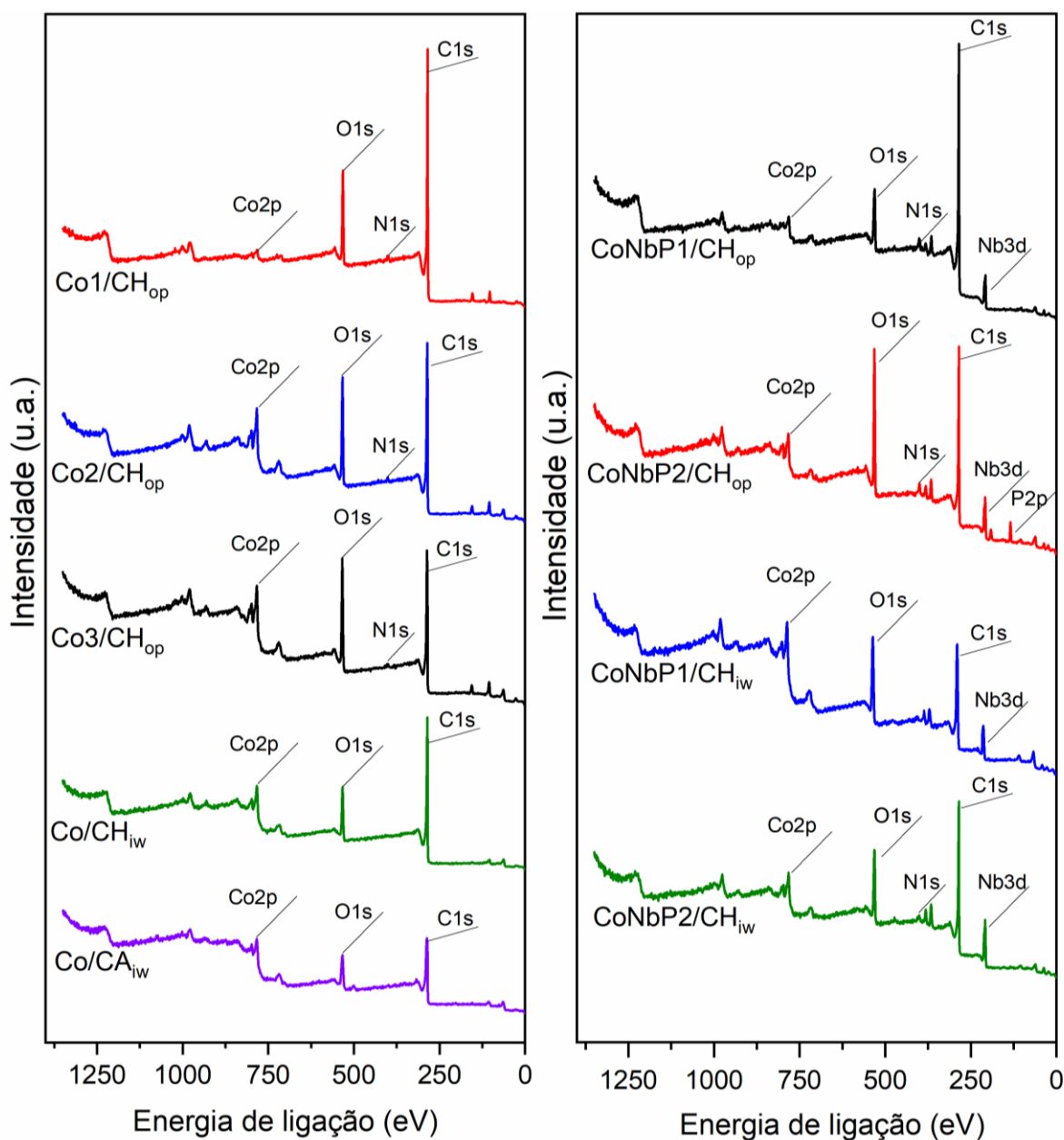
Apesar da identificação das partículas metálicas nas micrografias dos materiais de cobalto e nióbio sintetizados pelo tratamento com  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ser difícil, é possível afirmar que esses catalisadores não apresentaram alterações tão consideráveis quando comparados aos

catalisadores de cobalto. A maioria das partículas metálicas identificadas nesses catalisadores apresentou diâmetro na faixa de 2-3 nm, valor semelhante ao observado nas micrografias dos materiais com cobalto. Essas observações mostram que, diferentemente do tratamento com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , o tratamento com  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  não resulta em alterações significantes na estrutura da superfície dos sólidos.

### 6.1.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

Os espectros amplos obtidos a partir das análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) para todos os catalisadores sintetizados estão apresentados na Figura 11. Como esperado, foi possível identificar em todos os espectros o pico  $\text{Co}2p$ , em aproximadamente 282 eV, confirmando a presença do cobalto na superfície dos materiais. Além disso, os picos  $\text{O}1s$  e  $\text{C}1s$ , em 540 e 285 eV, respectivamente, também foram observados em todos os espectros. Nos espectros dos quatro catalisadores bifuncionais foi possível identificar o pico  $\text{Nb}3d$ , em cerca de 208 eV, confirmando a presença de compostos de nióbio na superfície desses materiais. Entretanto, apenas no espectro do catalisador  $\text{CoNbP2/CH}_{\text{op}}$  foi possível identificar o pico  $\text{P}2p$ , em aproximadamente 134 eV. Essa observação nos permite afirmar que apenas nesse catalisador ocorreu a incorporação do fosfato em quantidade suficiente para ser detectado pela técnica de XPS. Nesse sentido, os tratamentos com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , nas condições usadas, não são eficientes para sintetizar o fosfato de nióbio *in situ* na superfície do carvão, sendo o  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  eficiente para produzir apenas o fosfato de cobalto. Além disso, essas observações corroboram os resultados obtidos pelos espectros de IV dos catalisadores, nas quais foi possível identificar banda associada às ligações P-O e P=O em intensidade considerável apenas no espectro de IV deste catalisador.

Figura 11. Espectros amplos de XPS dos catalisadores sintetizados.



Adicionalmente, observou-se nos espectros de XPS dos catalisadores sintetizados pelo método *one-pot* e para o catalisador CoNbP2/CH<sub>iw</sub> a presença do pico N1s, em aproximadamente 400 eV. A presença do nitrogênio na superfície nos catalisadores *one-pot* pode ser justificada pela utilização do nitrato de cobalto (II) como precursor do metal, o que resultou na incorporação de parte de íons nitrato no material na forma de grupos estáveis à temperatura do tratamento térmico empregado para decompor esse precursor. Pelas observações feitas a partir das análises de IV, pode-se inferir que o nitrato foi incorporado na forma de grupos nitrato. Já no caso do catalisador CoNbP2/CH<sub>iw</sub>, possivelmente o nitrogênio



foi incorporado a partir do  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , considerando a ausência de nitrogênio nos catalisadores impregnados com cobalto pelo método incipiente.

Comparando-se visualmente os espectros dos catalisadores, é possível afirmar que há diferenças nas intensidades dos picos de cada elemento, indicando para uma variação na porcentagem atômica de cada elemento disponível nas superfícies. Os resultados obtidos permitem fazer uma análise semiquantitativa para determinar as porcentagens atômicas de cada elemento na superfície dos catalisadores. Essa análise foi feita automaticamente pelo software do equipamento e os resultados para os principais elementos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Porcentagens atômicas dos elementos Co, O, N, Nb e P, nas superfícies dos catalisadores determinadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X.

Catalisador	Porcentagem atômica (%)				
	Cobalto	Oxigênio	Nitrogênio	Nióbio	Fósforo
Co3/CH <sub>op</sub>	5,9	21,8	2,6	0	0
Co2/CH <sub>op</sub>	4,8	20,2	0,7	0	0
Co1/CH <sub>op</sub>	1,2	14,3	2,7	0	0
Co/CH <sub>iw</sub>	4,3	15	0	0	0
Co/CA <sub>iw</sub>	4,5	18,1	0	0	0
CoNbP1/CH <sub>op</sub>	2,1	12,0	5,0	1,4	0
CoNbP2/CH <sub>op</sub>	3,0	21,5	4,1	1,8	4,7
CoNbP1/CH <sub>iw</sub>	5,3	26,0	0	1,0	0
CoNbP2/CH <sub>iw</sub>	3,0	17,2	4,8	2,7	0

A presença de maior porcentagem atômica de cobalto na superfície do catalisador Co3/CH<sub>op</sub> chama a atenção quando comparada aos valores de porcentagem atômica de cobalto obtidos para os outros catalisadores (Co/CH<sub>iw</sub>, Co/CA<sub>iw</sub>, CoNbP2/CH<sub>op</sub>, CoNbP1/CH<sub>iw</sub> e CoNbP2/CH<sub>iw</sub>), os quais apresentaram maior teor mássico de cobalto que o deste material. É uma indicação de que, mesmo com menor quantidade de cobalto, o catalisador Co3/CH<sub>op</sub> possivelmente apresenta maior densidade de sítios metálicos em sua superfície, o que pode resultar em boa performance catalítica. Além disso, ressaltam-se os valores obtidos para o oxigênio, que podem ser indicadores da funcionalização da superfície do carvão e/ou do estado de oxidação dos metais cobalto e nióbio. Os catalisadores Co3/CH<sub>op</sub>

e CoNbP1/CH<sub>iw</sub> apresentaram as maiores porcentagens de cobalto e oxigênio em suas superfícies.

Para associar a presença do oxigênio aos grupos funcionais na superfície dos catalisadores, analisaram-se os espectros C1s deconvoluídos dos materiais sintetizados. A Tabela 7 apresenta as energias de ligação associadas a cada espécie do átomo de carbono. Os espectros C1s deconvoluídos dos catalisadores de cobalto estão apresentados na Figura 12.

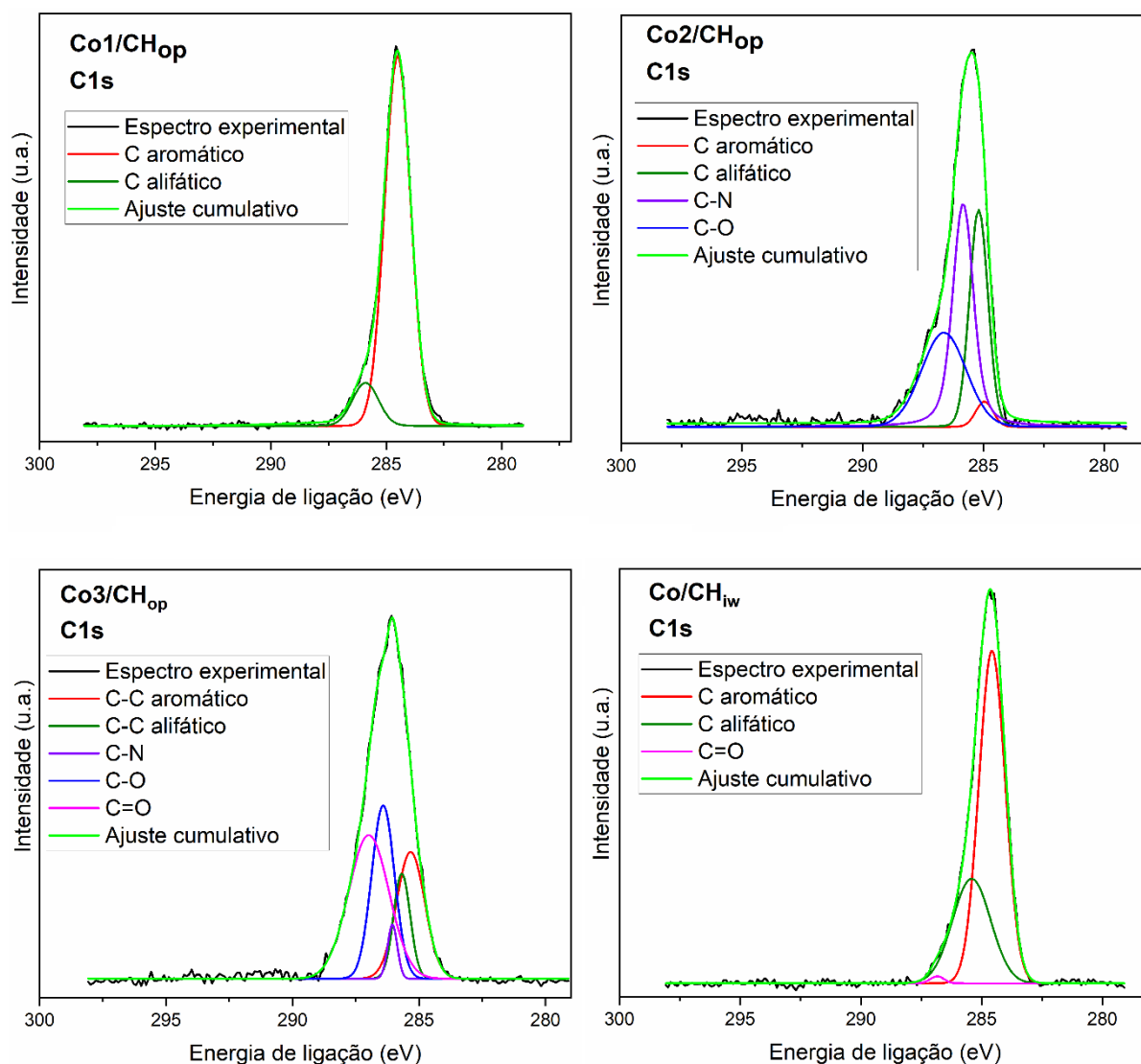
Tabela 7. Atribuições dos picos deconvoluídos do espectro C1s às diferentes espécies de carbono de acordo com as energias de ligações, de acordo com ATKINSON et al. (2013) e DESIMONI et al. (1990).

	<b>Energia de ligação (eV)</b>
<b>Csp<sup>2</sup> aromático</b>	284,6
<b>C sp<sup>3</sup> alifático</b>	285,2
<b>C-N</b>	285,7
<b>C-O (álcool, fenol e/ou éter)</b>	286,1-286,6
<b>C=O (grupos carbonílicos)</b>	287,6-288,1
<b>O-C=O (ácido carboxílico e/ou éster)</b>	289,1

Fazendo-se uma primeira análise comparativa entre os materiais preparados pelo método *one-pot* e o catalisador Co/CH<sub>iw</sub>, todos de cobalto suportado em carvão hidrotermal, é possível inferir sobre a influência do nitrato de cobalto na carbonização hidrotermal. Nos espectros dos materiais Co/CH<sub>iw</sub> e Co1/CH<sub>op</sub> observa-se grande contribuição do pico associado ao carbono sp<sup>2</sup> de compostos aromáticos. Além disso, para esses materiais, não foi possível identificar a presença de picos com intensidade considerável associados a carbonos ligados a heteroátomos por essa técnica, indicando a baixa presença de heteroátomos nesses casos. Já nos espectros Co2/CH<sub>op</sub> e Co3/CH<sub>op</sub>, nos quais utilizaram-se soluções de nitrato de cobalto com maiores concentrações do que a utilizada para Co1/CH<sub>op</sub>, é possível observar a presença de picos associados a ligações C-N e C-O e uma intensidade menor dos picos de carbonos aromáticos. Nesse sentido, pode-se afirmar que a presença do nitrato de cobalto durante a carbonização hidrotermal favorece a formação de grupos funcionais na superfície do sólido final, principalmente de ligações C-OH, sendo o material Co3/CH<sub>op</sub> o mais funcionalizado. Podemos afirmar então que o método de síntese de carbonização-impregnação hidrotermal *one-pot* tem potencial para produzir materiais impregnados com metais que apresentam propriedades interessantes do ponto de vista da catálise, como a presença de grupos funcionais. Além disso, a presença de pico associado a ligação C-N indica a

incorporação química do nitrogênio no carvão produzido, confirmando as hipóteses discutidas acerca dos resultados das caracterizações anteriores. Essa é uma importante constatação pois demonstra mais uma interessante característica do método de carbonização hidrotérmal: a possibilidade da incorporação de heteroátomos, como o nitrogênio, na superfície carbonácea.

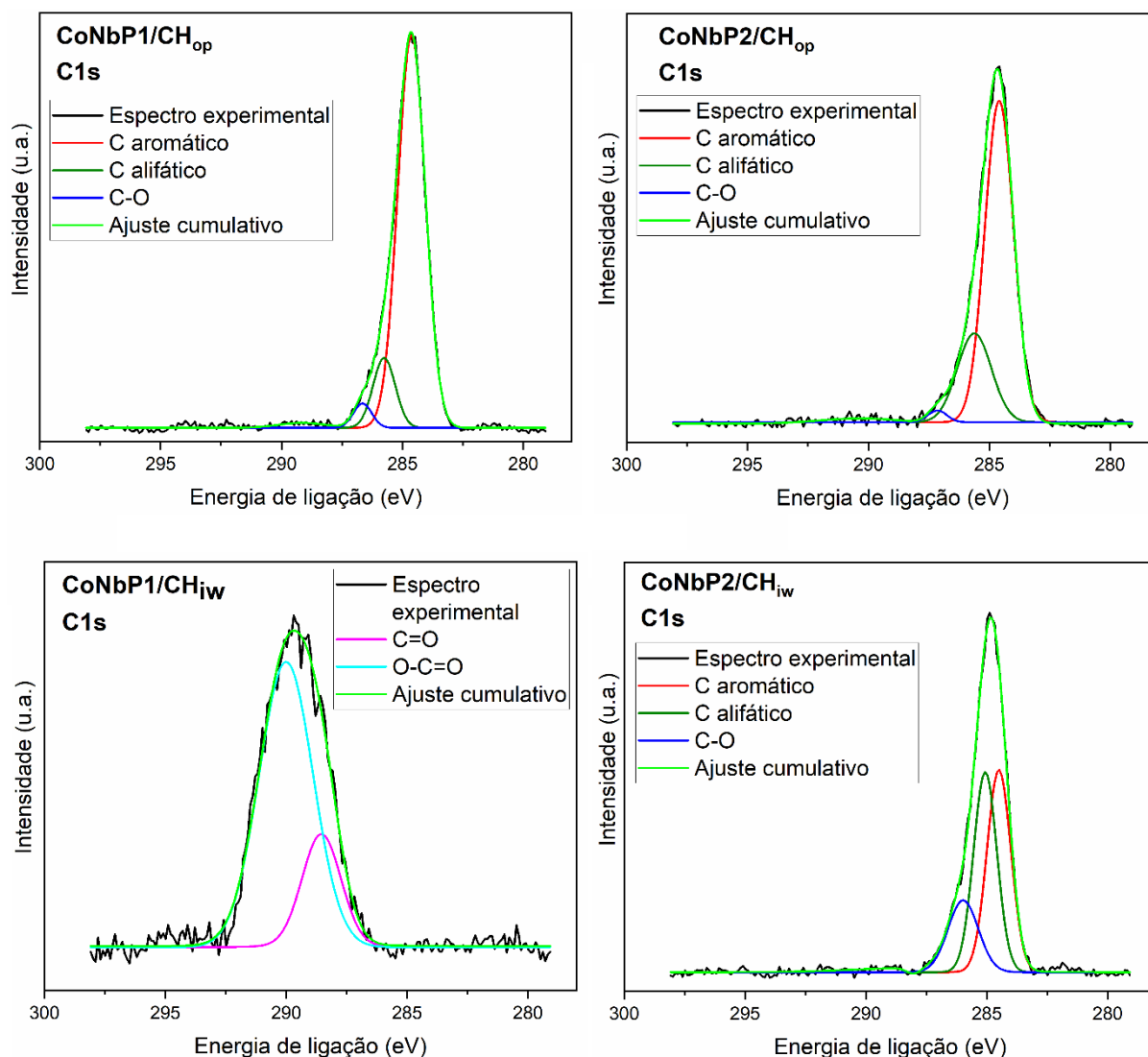
Figura 12. Espectros de XPS deconvoluídos na região da energia de ligação de C1s dos catalisadores de cobalto suportado em carbono.



Os espectros deconvoluídos de XPS na região de C1s dos catalisadores de cobalto e nióbio estão apresentados a seguir na Figura 13. Os espectros dos sólidos CoNbP1/CH<sub>op</sub> e CoNbP2/CH<sub>op</sub>, sintetizados pelo método *one-pot* utilizando solução de nitrato de cobalto com o precursor de nióbio, apresentaram perfis bem semelhantes, com o pico de C sp<sup>2</sup> aromático bem intenso, e com pico de C-OH com intensidade pequena. Considerando essa observação e a discussão feita acima sobre os catalisadores de cobalto, podemos constatar que a presença

do precursor de Nb pode agir como inibidor da formação de grupos oxigenados superficiais, mesmo na presença do nitrato de cobalto e que os tratamentos realizados com agentes fosforantes também não resultaram na formação de grupos funcionais oxigenados.

Figura 13. Espectros de XPS deconvoluídos na região da energia de ligação de C1s dos catalisadores de cobalto e nióbio suportados em carbono.



A ausência de pico associado ao carbono C-N nos espectros dos catalisadores CoNbP2/CH<sub>op</sub> CoNbP2/CH<sub>iw</sub> indica que a incorporação do nitrogênio por meio de ligação química à superfície carbonácea não ocorreu em extensão considerável, estando os átomos de nitrogênio identificados nos espectros amplos desses materiais provavelmente apenas adsorvidos fisicamente na superfície como resultado do tratamento com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

Ainda analisando a Figura 13, é notável a diferença entre o espectro C1s do catalisador CoNbP1/CH<sub>iw</sub> e os espectros dos outros catalisadores. Observa-se um alargamento do pico

C1s bem como seu deslocamento para valores maiores de energia de ligação. Esse deslocamento indica a predominância de átomos de carbono mais oxidados na superfície desse material. Em consequência, a deconvolução do pico C1s resultou apenas em dois picos com intensidades consideráveis, associados ao carbono das ligações C=O, grupo carbonila, e HO-C=O, grupo carboxila, sendo o pico de carbono do grupo carboxila o mais intenso entre os dois. É importante ressaltar que o pico HO-C=O não foi identificado em nenhum dos espectros dos catalisadores sintetizados além do catalisador CoNbP1/CH<sub>iw</sub>. A ausência dos outros picos identificados anteriormente indica que esse material apresenta alta densidade dos grupos oxigenados identificados em sua superfície. Reporta-se que, quando tratado termicamente em temperaturas de 100-400 °C em atmosfera inerte, o grupo carboxila tende a ser eliminado da superfície na forma de CO<sub>2</sub> (BURG; CAGNIANT, 2008). Sendo assim, a presença desse grupo na superfície do catalisador, mesmo após a realização de tratamento térmico a 600 °C, demonstra a capacidade do suporte em estabilizar e dificultar a eliminação das funcionalidades oxigenadas mesmo após tratamentos em temperaturas superiores a 400 °C. Essas propriedades são muito interessantes considerando a aplicação catalítica do CoNbP1/CH<sub>iw</sub>, uma vez que, dentre os grupos superficiais oxigenados de sólidos carbonáceos, o grupo carboxila se destaca pela sua acidez de Bronsted, importante para catalisar reações de desoxigenação e, principalmente, isomerização.

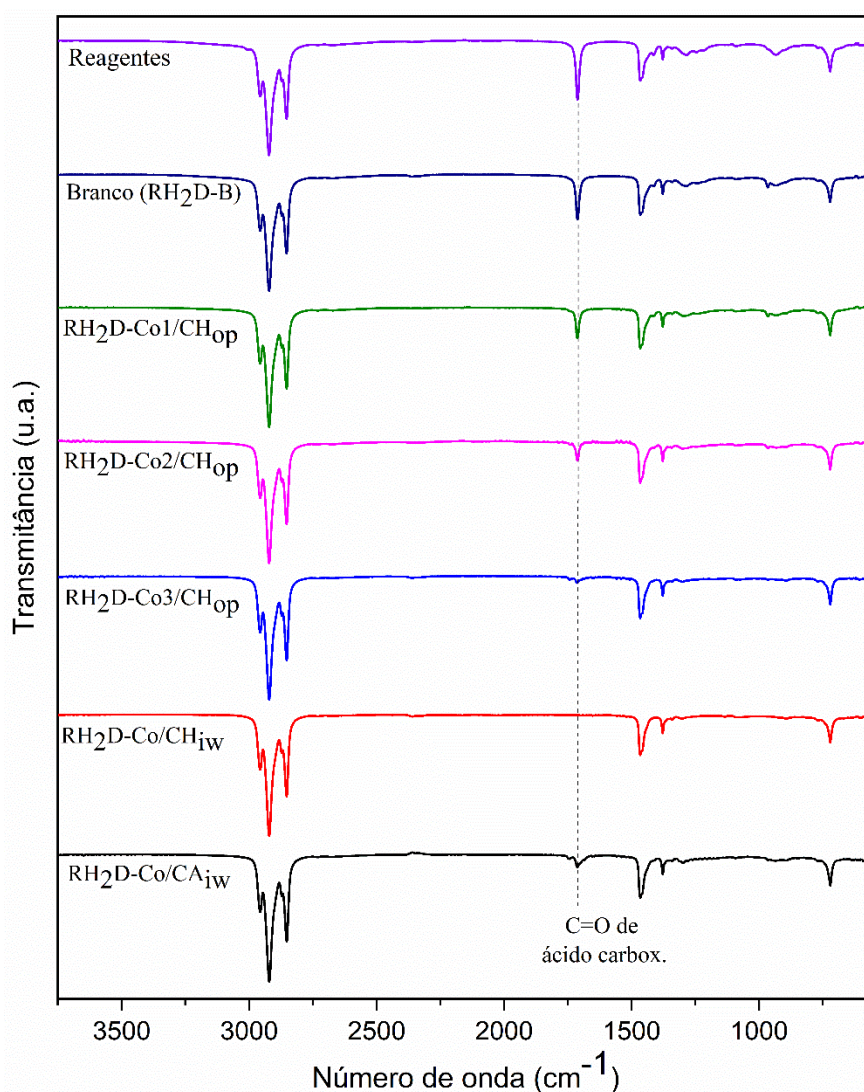
Esses resultados indicam que o tratamento com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> no material de nióbio suportado em carvão hidrotermal resultou na oxidação da superfície de carbono, com a formação de grupos funcionais oxigenados. Esse é um resultado interessante, uma vez que na literatura reporta-se normalmente a utilização de outros tratamentos para induzir a oxidação da superfície do carvão, como a utilização de ácidos mais fortes e mais oxidantes como HNO<sub>3</sub> ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (MATOS; BERNARDO; FONSECA, 2017). Diferentemente do método empregado na metodologia do presente trabalho, o ácido fosfórico normalmente é utilizado nos processos de ativação de carvões, sendo impregnado e tratado termicamente junto com o sólido e apenas depois lavado, resultando em materiais porosos e com grupos superficiais oxigenados. (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). No processo aqui apresentado o tratamento com ácido fosfórico foi realizado à baixa temperatura (70 °C), sendo o sólido obtido lavado e só depois tratado termicamente.

## 6.2 Testes catalíticos

### 6.2.1 Estudo da atividade catalítica para reações de desoxigenação do ácido oleico dos catalisadores sintetizados

Inicialmente, as reações de desoxigenação do ácido oleico com solvente, utilizando os catalisadores de cobalto sintetizados nesse trabalho foram acompanhadas e avaliadas a partir dos espectros na região do infravermelho médio dos produtos obtidos, apresentados na Figura 14.

Figura 14. Espectros de infravermelho dos produtos das reações com solvente (decano) e catalisadores de cobalto (condições reacionais 30 bar de H<sub>2</sub>, 350 °C, 3h, 10 %m/m de catalisador)



É possível observar que ocorreram variações consideráveis na intensidade da banda em 1710 cm<sup>-1</sup>, relativa ao estiramento da ligação C=O de ácidos carboxílicos para todos os

produtos em relação aos reagentes iniciais. Observa-se que todos os produtos obtidos a partir de reações na presença de catalisadores de cobalto apresentam essa banda com menor intensidade que o branco e os reagentes, indicando a atividade catalítica desses materiais para reações de desoxigenação. Comparando estes catalisadores, pode-se afirmar que o teor de metal impregnado é diretamente relacionado com o grau de desoxigenação obtido, considerando a tendência de redução da banda de C=O com o aumento desse teor nos catalisadores obtidos pelo método hidrotermal *one-pot*. Comparando-se os espectros dos produtos RH<sub>2</sub>D-Co<sub>3</sub>/CH<sub>op</sub>, RH<sub>2</sub>D-Co/CH<sub>iw</sub> e RH<sub>2</sub>D-Co/CA<sub>iw</sub>, o total desaparecimento da banda em 1710 cm<sup>-1</sup> ocorre apenas para o catalisador Co/CH<sub>iw</sub>, indicando a existência de fatores adicionais envolvidos na eficiência catalítica além do teor de cobalto, uma vez que esses catalisadores apresentam teor de cobalto semelhante. Além disso, é possível observar o surgimento de um pico, mesmo que bem pequeno, na região de 1740 cm<sup>-1</sup>, relativa à deformação da ligação C=O de ésteres, nos espectros das reações com Co<sub>3</sub>/CH<sub>op</sub> e Co/CA<sub>iw</sub>, indicando para a presença, mesmo que mínima, de produtos de esterificação, reação secundária que pode ocorrer durante o processo de desoxigenação, como apresentado na Figura 2, do item 4.3.

A Tabela 8 apresenta a composição dos produtos obtidos calculada a partir da curva de calibração construída utilizando a espectroscopia de IV, bem como a conversão calculada para cada reação. A curva de calibração obtida está apresentada nos anexos (Figura A 4).

Tabela 8. Composição dos produtos e conversão das reações realizadas na presença de solvente (decano), a 350 °C, 30 bar de H<sub>2</sub>, por 3h com 10 %m/m de catalisador.

<b>Reação</b>	<b>Composição do produto (% m/m de AGLs)</b>	<b>Conversão de AGLs (% m/m)</b>
<b>RH<sub>2</sub>D-B</b>	22,4	32,7
<b>RH<sub>2</sub>D-Co1/CH<sub>op</sub></b>	14,3	57,2
<b>RH<sub>2</sub>D-Co2/CH<sub>op</sub></b>	7,4	77,7
<b>RH<sub>2</sub>D-Co3/CH<sub>op</sub></b>	1,3	96,1
<b>RH<sub>2</sub>D-Co/CH<sub>iw</sub></b>	0	100
<b>RH<sub>2</sub>D-Co/CA<sub>iw</sub></b>	4,3	87,0

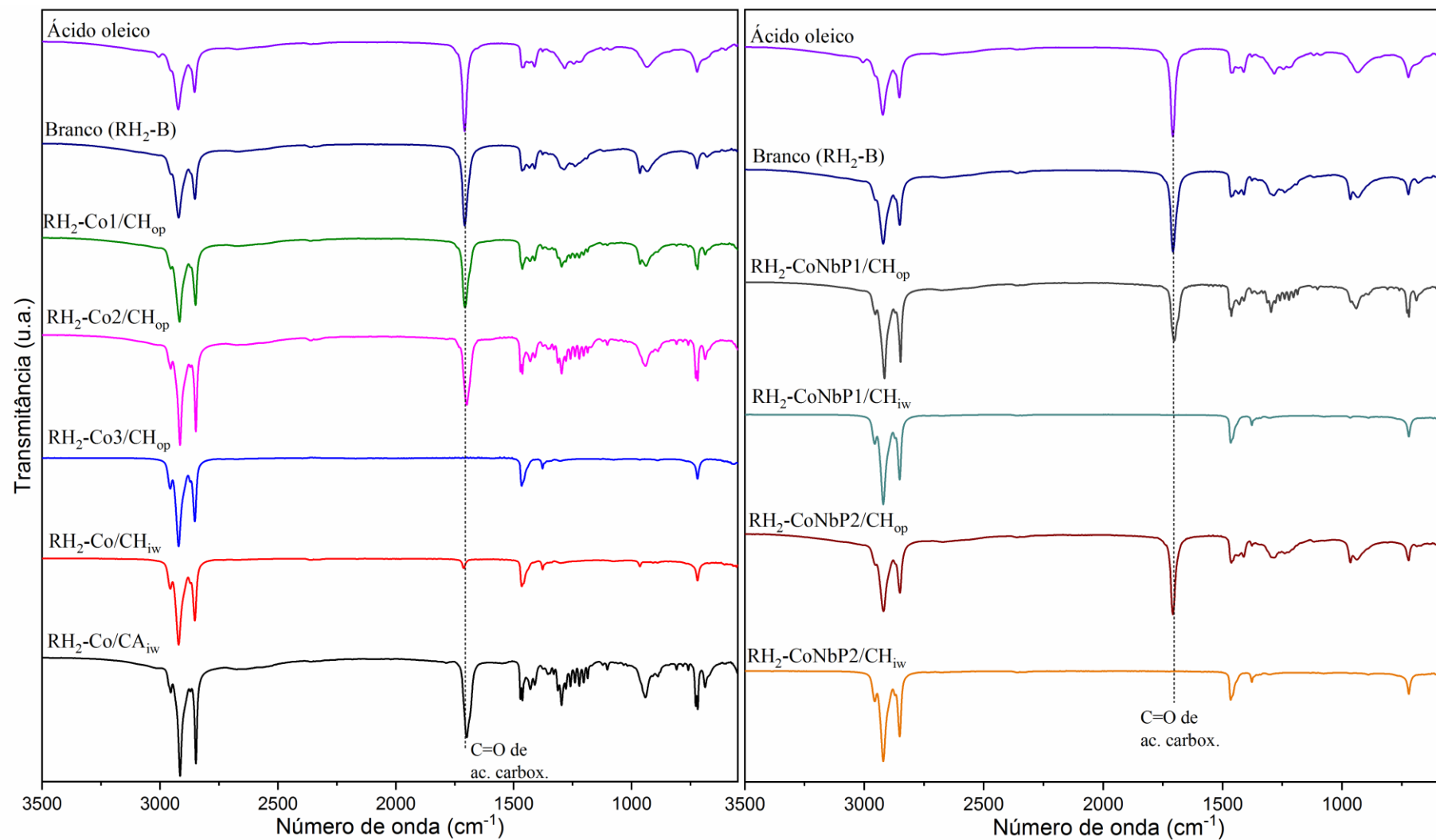
A análise dos espectros de IV feita acima permite afirmar que não há bandas relativas a grupos oxigenados com intensidade considerável, além das referentes à função ácido

carboxílico e, por isso, pode-se considerar que os AGLs consumidos durante as reações são convertidos em hidrocarbonetos, ou seja, compostos desoxigenados. Nesse sentido, os valores de conversão obtidos podem ser associados diretamente com a atividade catalítica para reações de desoxigenação do ácido oleico. A partir desses resultados quantitativos, é possível confirmar as observações discutidas anteriormente sobre os espectros de IV. Além disso, os valores obtidos permitem afirmar que, para reações na presença de solvente, o catalisador Co/CH<sub>iw</sub> apresentou 100% de conversão de AGLs. Para os catalisadores sintetizados pelo método *one-pot*, confirma-se a tendência de aumento da conversão com o aumento do teor de metal. Os catalisadores Co3/CH<sub>op</sub> e Co/CA<sub>iw</sub> também apresentaram altos valores de conversão, 96,1 e 87,0 %m/m, respectivamente. Comparando-se todos os valores de conversão obtidos para as reações com solvente, é possível afirmar que os catalisadores de cobalto suportados em carbono sintetizado pelo método hidrotermal são mais eficientes para reações de desoxigenação, nas condições reacionais testadas e sem limitação de H<sub>2</sub>.

Os espectros dos produtos das reações realizadas na ausência de solvente, ou seja, como limitação de H<sub>2</sub>, estão apresentados na Figura 15. Pela análise dos espectros dos produtos obtidos a partir de reações com os catalisadores de cobalto, é possível observar que, para os catalisadores obtidos pelo método hidrotermal *one-pot*, o teor de cobalto é o fator determinante da atividade catalítica nessas condições reacionais, sendo que apenas o espectro do produto relativo ao catalisador Co3/CH<sub>op</sub> não apresenta banda na região de 1710 cm<sup>-1</sup> nem na região de 920 cm<sup>-1</sup>, relacionada à ligação O-H de ácidos carboxílicos, indicando a alta performance para reações de desoxigenação de ácidos graxos, mesmo em condições sem excesso de H<sub>2</sub>. O catalisador Co/CH<sub>iw</sub> também apresentou boa atividade catalítica, uma vez que a banda relativa a ligação C=O de ácidos carboxílicos no espectro do produto da reação RH<sub>2</sub>-Co/CH<sub>iw</sub> é muito pequena. Já o espectro do produto da reação com o catalisador Co/CA<sub>iw</sub>, assim como com os catalisadores Co1/CH<sub>op</sub> e Co2/CH<sub>op</sub>, não apresentou redução considerável da banda em 1710 cm<sup>-1</sup>, indicando uma baixa atividade catalítica para reações de desoxigenação desses materiais nessas condições.



Figura 15. Espectros de transmissão na região do infravermelho médio obtidos para os produtos das reações realizadas sob pressão de 30 bar de H<sub>2</sub>, a 350 °C, durante 3h, sem a utilização de solvente.



Ao contrário dos resultados discutidos acima para os catalisadores de cobalto, a análise dos espectros dos produtos obtidos com os catalisadores de cobalto e nióbio permite inferir que os materiais sintetizados pelo método *one-pot* (CoNbP1/CH<sub>op</sub> e CoNbP2/CH<sub>op</sub>), não apresentaram eficiência catalítica para a desoxigenação do ácido oleico, uma vez que as bandas de ligação C=O e O-H de ácidos carboxílicos se mantiveram bem intensas para esses produtos. Entretanto, os catalisadores preparados com impregnação do cobalto pelo método incipiente posterior aos tratamentos para síntese do fosfato de nióbio apresentaram excelente atividade catalítica, uma vez que se observou nos espectros dos produtos obtidos o total desaparecimento das bandas associadas à presença de grupos oxigenados.

Além disso, diferentemente do que ocorreu para algumas reações na presença de solvente, nenhum espectro dos produtos obtidos na ausência de solvente apresentou picos relativos à presença de grupamento éster ou de outros grupamentos oxigenados além dos característicos de ácidos carboxílicos.

Os resultados da análise quantitativa por espectroscopia na região do IV para as reações realizadas na ausência de solventes estão apresentados na Tabela 9. As observações feitas acima a partir da análise visual dos espectros de IV são confirmadas pelos valores de conversão calculados. Dentre os catalisadores de cobalto, o Co3/CH<sub>op</sub> foi o que apresentou a maior conversão, de 100 % m/m, enquanto o catalisador Co/CA<sub>iw</sub> apresentou o pior resultado, com apenas 21,80 % m/m de conversão, valor pouco maior do que o obtido na reação branco. A baixa eficiência do catalisador Co/CA<sub>iw</sub> nessas condições reacionais chama a atenção quando comparada às eficiências dos outros catalisadores com teores semelhantes de cobalto, indicando que, nessa situação, o teor de cobalto não justifica a diferença observada nas atividades catalíticas. Nesse caso, os resultados de DRX e MET podem servir de base para explicar esse comportamento. A partir dessas análises, pode-se observar que a principal diferença do catalisador Co/CA<sub>iw</sub> em relação aos outros está associada ao tamanho das partículas metálicas. A presença de picos intensos nos difratogramas de raios-X e de aglomerados nas micrografias desse material nos permite constatar que as partículas de cobalto são consideravelmente maiores que as obtidas nos outros catalisadores, resultando na menor densidade de sítios metálicos ativos e, conseqüentemente, na menor atividade catalítica. Este comportamento provavelmente ocorreu devido aos grupamentos funcionais do carbono hidrotermal, que interagem com as partículas do metal, estabilizando-as e, conseqüentemente, impedindo a formação de aglomerados.

Tabela 9. Composição dos produtos e conversão das reações realizadas na ausência de solvente, a 350 °C, 30 bar de H<sub>2</sub>, por 3h com 10 % m/m de catalisador.

<b>Reação</b>	<b>Composição do produto (% m/m de AGLs)</b>	<b>Conversão de AGLs (% m/m)</b>
<b>RH<sub>2</sub>-B</b>	80,54	19,46
<b>RH<sub>2</sub>-Co1/CH<sub>op</sub></b>	64,71	35,29
<b>RH<sub>2</sub>-Co2/CH<sub>op</sub></b>	65,00	35,00
<b>RH<sub>2</sub>-Co3/CH<sub>op</sub></b>	0	100
<b>RH<sub>2</sub>-Co/CH<sub>iw</sub></b>	4,45	95,55
<b>RH<sub>2</sub>-Co/CA<sub>iw</sub></b>	78,20	21,80
<b>RH<sub>2</sub>-CoNbP1/CH<sub>op</sub></b>	51,97	48,03
<b>RH<sub>2</sub>-CoNbP2/CH<sub>op</sub></b>	77,13	22,87
<b>RH<sub>2</sub>-CoNbP1/CH<sub>iw</sub></b>	0	100
<b>RH<sub>2</sub>-CoNbP2/CH<sub>iw</sub></b>	0	100

A superior eficiência catalítica do material Co3/CH<sub>op</sub>, mesmo com limitação a quantidade de H<sub>2</sub>, pode ser explicada por suas propriedades superiores, observadas nos resultados das caracterizações dos catalisadores. Dentre essas propriedades, destaca-se a maior porcentagem atômica de cobalto em sua superfície, mesmo que com um teor mássico do metal um pouco menor do que apresentado pelos outros catalisadores, indicando uma maior dispersão e presença de sítios metálicos ativos na superfície do catalisador Co3/CH<sub>op</sub>. Considerando ainda a limitação de H<sub>2</sub> no processo, supõe-se que mecanismos de desoxigenação menos dependentes de H<sub>2</sub> sejam os predominantes, como a descarbonilação, como será discutido no item 6.2.2.

Ainda analisando os valores apresentados na Tabela 9, podemos confirmar a baixa eficiência catalítica dos catalisadores CoNbP1/CH<sub>op</sub> e CoNbP2/CH<sub>op</sub>, em contraste com a conversão de 100 %m/m alcançada pelos catalisadores CoNbP1/CH<sub>iw</sub> e CoNbP2/CH<sub>iw</sub>. Essa diferença de comportamento implica na dependência da atividade catalítica à quantidade de cobalto metálico disponível na superfície dos materiais, fator que se provou ser dependente do método de síntese proposto. Como concluído na discussão das caracterizações dos materiais

sintetizados, o tratamento com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  do compósito Co-Nb-carbono resultou na lixiviação do cobalto impregnado e, conseqüentemente, em um catalisador final com baixo teor de cobalto mássico e baixa porcentagem atômica superficial desse metal. Já o tratamento com  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  resultou na formação de fosfato de cobalto, diminuindo também a disponibilidade de sítios metálicos ativos na superfície do carvão. Além disso, existe a hipótese de que, mesmo sem a realização dos tratamentos com agentes fosforantes, o compósito de Co-Nb suportado no carvão apresenta poucos sítios disponíveis de cobalto, em consequência da interação dos íons  $\text{Co}^{+2}$  com o precursor de Nb presentes na solução utilizada na carbonização-impregnação hidrotermal.

A melhor eficiência dos catalisadores  $\text{CoNbP1/CH}_{\text{iw}}$  e  $\text{CoNbP2/CH}_{\text{iw}}$  em relação ao catalisador  $\text{Co/CH}_{\text{iw}}$ , nos quais o cobalto foi impregnado pelo mesmo método, a impregnação incipiente, pode ser justificada pela cooperação entre os sítios de Bronsted e de Lewis e os sítios metálicos, como já reportado em trabalhos anteriores (KON et al., 2014; SCHREIBER et al., 2016). Os resultados da análise de XPS mostraram que os materiais  $\text{CoNbP1/CH}_{\text{iw}}$  e  $\text{CoNbP2/CH}_{\text{iw}}$  apresentam maior quantidade de grupos oxigenados superficiais quando comparados ao catalisador  $\text{Co/CH}_{\text{iw}}$ . Além disso, o nióbio presente na superfície desses catalisadores também garante a presença de sítios ácidos de Lewis (TANABE, 2003). Nesse sentido, acredita-se que  $\text{CoNbP1/CH}_{\text{iw}}$  e  $\text{CoNbP2/CH}_{\text{iw}}$  apresentam maior densidade de sítios ácidos de Bronsted e de Lewis. Além da influência direta na desoxigenação via HDO, pelo favorecimento da desidratação do álcool, os sítios de Bronsted e de Lewis favorecem a adsorção dos reagentes oxigenados na superfície do catalisador, bem como podem interagir com o oxigênio carbonílico do aldeído intermediário, de maneira a facilitar a quebra da ligação C-O, que ocorre nos sítios metálicos, pelo mecanismo de decarbonilação (KON et al., 2014; SCHREIBER et al., 2016) (SCHREIBER et al., 2016).

### **6.2.2 Composição dos produtos**

Os produtos das reações que apresentaram conversão de ácido oleico superior a 85 % m/m foram analisados por CG-EM para identificar os compostos obtidos em cada reação. Os cromatogramas obtidos para os produtos analisados bem como as tabelas com os compostos identificados estão apresentados nos anexos (Figura A 5, Figura A 6, Tabela A 1 e Tabela A 2).

A Tabela 10 apresenta os rendimentos em HCs nos produtos líquidos determinados a partir dessa análise. Uma importante observação acerca desses valores é que para todas as reações que apresentaram 100 % m/m de conversão do ácido oleico, também obtivemos 100 % rendimento em HCs nos produtos líquidos. Nesse sentido, pode-se afirmar que os catalisadores Co3/CH<sub>op</sub>, CoNbP1/CH<sub>iw</sub> e CoNbP2/CH<sub>iw</sub> são altamente eficientes para desoxigenar o ácido oleico nas condições utilizadas, com limitação de H<sub>2</sub>, produzindo um produto 100 % desoxigenado, composto apenas por hidrocarbonetos.

Tabela 10. Rendimentos em hidrocarbonetos nos produtos líquidos determinados a partir dos resultados de CG-EM.

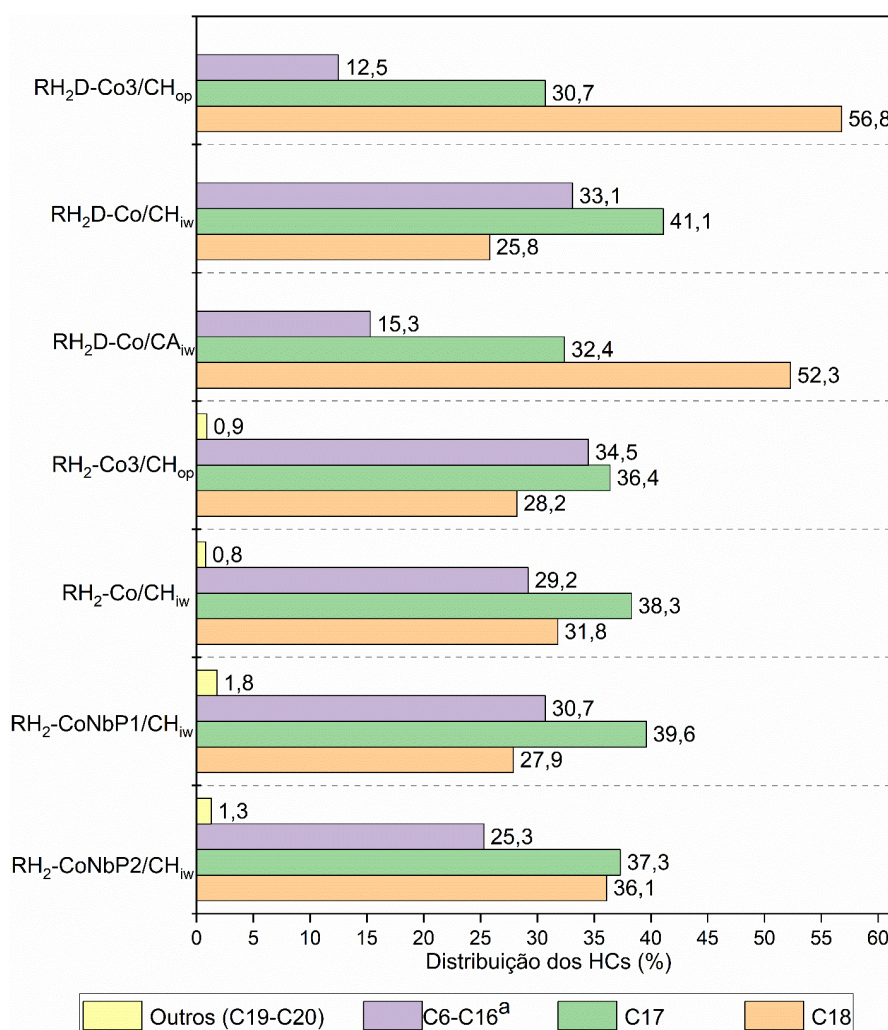
<b>Reação</b>	<b>Rendimento em HCs nos produtos líquidos (%)<sup>a</sup></b>
<b>RH<sub>2</sub>D-Co3/CH<sub>op</sub></b>	97,3
<b>RH<sub>2</sub>D-Co/CH<sub>iw</sub></b>	100,0
<b>RH<sub>2</sub>D-Co/CA<sub>iw</sub></b>	93,0
<b>RH<sub>2</sub>-Co3/CH<sub>op</sub></b>	100,0
<b>RH<sub>2</sub>-Co/CH<sub>iw</sub></b>	98,6
<b>RH<sub>2</sub>-CoNbP1/CH<sub>iw</sub></b>	100,0
<b>RH<sub>2</sub>-CoNbP2/CH<sub>iw</sub></b>	100,0

<sup>a</sup> Valores obtidos a partir das áreas relativas dos picos dos cromatogramas.

A distribuição dos hidrocarbonetos líquidos obtidos considerando a quantidade de átomos de carbono dos compostos é uma análise que permite inferir sobre os tipos de reações de desoxigenação que ocorreram predominantemente para cada catalisador, além de avaliar a extensão da ocorrência de reações de craqueamento. Essa distribuição com valores normalizados obtidos a partir dos resultados de CG-EM está apresentada na Figura 16. Observou-se que os maiores rendimentos em C18 foram obtidos para as reações RH<sub>2</sub>D-Co3/CH<sub>op</sub> e RH<sub>2</sub>D-Co/CA<sub>iw</sub>, nas quais pode-se afirmar que houve prevalência da ocorrência da hidrodessoxigenação (HDO). É importante ressaltar que ambas reações ocorreram na presença de solvente, ou seja, sem limitação de H<sub>2</sub>, o que pode estar relacionado à preferência pela HDO desses catalisadores nessas condições, uma vez que esse mecanismo é composto por diversas etapas de hidrogenação, sendo extremamente dependente da disponibilidade de H<sub>2</sub>, como discutido no item 4.3. Entretanto, mesmo sem limitação de H<sub>2</sub>, o catalisador Co/CH<sub>iw</sub> se mostrou mais favorável à ocorrência de reações de descarbonilação e/ou

descarboxilação (DCO/DCO<sub>2</sub>), formando principalmente HCs com 17 carbonos. Isso pode ser justificado pela menor quantidade de oxigênio e, conseqüentemente, de grupos funcionais oxigenados na superfície desse catalisador, como concluído a partir das análises de IV e XPS. A presença de funcionalidades oxigenadas está associada à presença de sítios de Bronsted que são responsáveis por catalisar a etapa de desidratação do álcool formado como intermediário durante o processo de HDO, como representado na Figura 2. Nesse sentido, a ausência de sítios de Bronsted é desfavorável à ocorrência da desoxigenação por esse mecanismo.

Figura 16. Distribuição normalizada em hidrocarbonetos para os produtos obtidos identificados por CG-EM, considerando o tamanho da cadeia carbônica.



<sup>a</sup> Produtos de craqueamento.

Acerca dos resultados obtidos pelas reações realizadas na ausência de solvente, ou seja, com limitação de H<sub>2</sub>, observa-se que todos apresentaram maior rendimento em HCs com 17 carbonos, indicando a prevalência dos mecanismos de descarboxilação e/ou descarboxilação nessas condições reacionais. É interessante observar a mudança de

comportamento do catalisador Co3/CH<sub>op</sub> com a diminuição da razão H<sub>2</sub>/ácido oleico, mostrando sua versatilidade em promover a desoxigenação por diferentes mecanismos, o que possibilita sua aplicação em sistemas com menor oferta de hidrogênio. Essa conclusão demonstra uma das principais vantagens em se utilizar método de carbonização-impregnação hidrotermal: obter um catalisador menos dependente de H<sub>2</sub>, quando comparado o sintetizado por métodos convencionais reportados anteriormente (MOREIRA; REZENDE; PASA, 2020), capaz de atingir 100% de conversão e 100% de rendimento em HCs nos produtos líquidos.

Os catalisadores CoNbP1/CH<sub>iw</sub> e CoNbP2/CH<sub>iw</sub> também favorecem o mecanismo de descarbonilação e/ou descarboxilação (DCO/DCO<sub>2</sub>) nas condições reacionais empregadas, demonstrando também serem catalisadores menos dependentes de H<sub>2</sub>. Como discutido no item 6.2.1, essa característica desses materiais está associada aos efeitos sinérgicos entre os sítios metálicos e os sítios de Bronsted, que favorecem a quebra da ligação C-O, seja pela via de desidratação, seja pela descarbonilação.

Os hidrocarbonetos identificados nos produtos das reações feitas na ausência de solvente foram separados em HCs saturados lineares, saturados ramificados (isoalcanos) e insaturados (alquenos), de acordo com a presença ou ausência de ligações duplas e ramificações. Esses resultados estão apresentados na Tabela 11. A ocorrência de reações de isomerização pode ser utilizada para indicar a presença de sítios de Bronsted associados aos sítios metálicos na superfície do catalisador (AUROUX et al., 2008). Além disso, como abordado na parte introdutória dessa dissertação, a presença de HCs ramificados é de extrema importância para produzir um biocombustível de alta qualidade, com baixo ponto de congelamento e alto poder calorífico (MOREIRA; REZENDE; PASA, 2020; SCALDAFERRI; PASA, 2019b).

Tabela 11. Distribuição normalizada de HCs em lineares saturados, ramificados saturados e insaturados determinads para os produtos obtidos nas reações na ausência de solvente.

Catalisador	Distribuição de hidrocarbonetos (%) <sup>a</sup>		
	Lineares saturados	Ramificados saturados	Insaturados
Co3/CH <sub>op</sub>	98,2	1,8	0
Co/CH <sub>iw</sub>	95,9	0,6	3,4
CoNbP1/CH <sub>iw</sub>	96,4	3,3	0,3
CoNbP2/CH <sub>iw</sub>	99,2	0,8	0

<sup>a</sup> Essa distribuição foi determinada a partir dos cromatogramas de íons obtidos pela análise de CG-EM, considerando as áreas relativas a cada pico.

Podemos observar, a partir da análise da Tabela 11, que em todas as reações identificou-se a presença de compostos ramificados, mesmo que em pequena quantidade. O produto da reação  $\text{RH}_2\text{-CoNbP1/CH}_{\text{iw}}$  foi o que apresentou maior porcentagem de área relativa à isoalcanos (3,5%), indicando a ocorrência de reações de isomerização em maior extensão com a utilização desse catalisador. Os resultados apresentados nos gráficos estão em perfeito acordo com os resultados obtidos nas caracterizações desses catalisadores, considerando, que dentre eles, o  $\text{CoNbP1/CH}_{\text{iw}}$  se destacou pela presença de grupos carboxila em sua superfície que, somados à presença do óxido de nióbio, garantiram os sítios de Bronsted necessários para catalisar as reações de isomerização. Colocando em ordem decrescente de teor de isoalcanos produzidos com os outros catalisadores, tem-se:  $\text{Co3/CH}_{\text{op}} > \text{CoNbP2/CH}_{\text{iw}} > \text{Co/CH}_{\text{iw}}$ , também em acordo com os resultados obtidos sobre a funcionalização desses sólidos. Os isoalcanos identificados em todos os produtos apresentaram apenas uma ramificação, que variou entre as posições 2 e 3 na cadeia carbônica, como pode ser verificado na Tabela A 2 que apresenta a relação de todos compostos identificados nos produtos analisados por CG-EM.

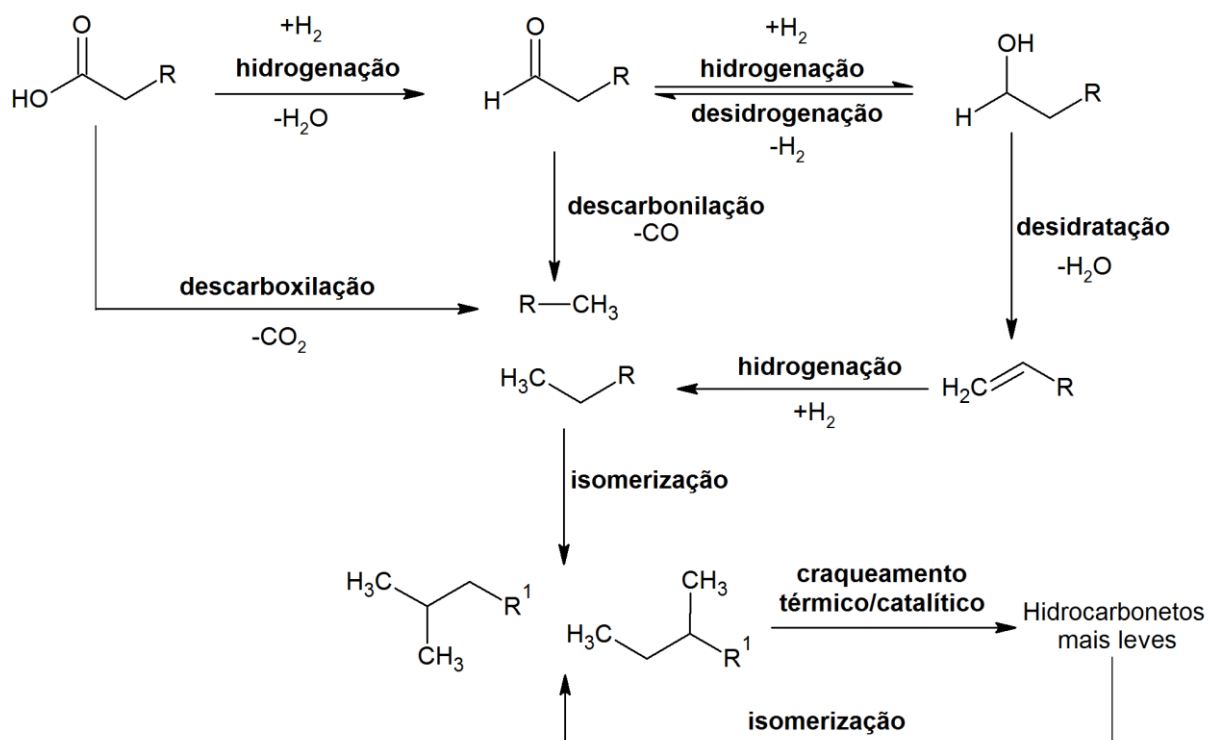
É importante salientar que o rendimento de isoalcanos obtido na presença do catalisador  $\text{CoNbP1/CH}_{\text{iw}}$  pode ser aumentado variando-se condições reacionais. O primeiro parâmetro importante a ser analisado deve ser o tempo reacional, uma vez que a isomerização é uma das últimas reações a ocorrer, considerando que é preciso primeiro formar os HCs para que eles sejam isomerizados. Além disso, até que uma alta conversão do ácido oleico em HCs seja atingida, os compostos oxigenados presentes no meio reacional competem com os HCs pela adsorção nos sítios ativos do catalisador. Nesse sentido, o aumento do tempo da reação para valores maiores que 3h pode ser benéfico para a ocorrência de reações de isomerização. Além do tempo, a temperatura é fator importante a ser considerado. A partir da análise dos resultados da Tabela 10, pode-se identificar, para os catalisadores testados na ausência de solvente, a contribuição de altos teores de HCs com 16 ou menos átomos de carbono, que são produtos de reações de craqueamento. Considerando que as reações de isomerização são sempre acompanhadas de reações de craqueamento dos isômeros formados (DELDARI, 2005), pode-se concluir que a obtenção de altos rendimentos de isoalcanos depende da inibição da ocorrência das reações de craqueamento. Nesse sentido, a utilização de temperaturas reacionais menores que 350 °C também poderia impedir a ocorrência de reações de craqueamento dos isoalcanos em grande extensão e, conseqüentemente, favorecer à obtenção de maiores teores de HCs ramificados



Além dos parâmetros reacionais, podem-se destacar alterações possíveis no catalisador CoNbP1/CH<sub>iw</sub> que poderiam resultar em maior favorecimento de reações de isomerização, como o aumento do número de sítios ácidos de Bronsted nesse catalisador, a partir do aumento da quantidade de Nb incorporado em sua superfície. Outras abordagens de funcionalização também poderiam ser aplicadas, de maneira a aumentar ainda mais a presença de grupos oxigenados.

A partir dos resultados discutidos no presente item, foi possível propor a cadeia de reações que ocorreram na presença dos catalisadores mais eficientes Co3/CH<sub>op</sub>, CoNbP1/CH<sub>iw</sub> e CoNbP2/CH<sub>iw</sub>, como apresentado na Figura 17.

Figura 17. Esquema da cadeia de reações proposta para os catalisadores Co3/CH<sub>op</sub>, CoNbP1/CH<sub>iw</sub> e CoNbP2/CH<sub>iw</sub>.



## 7 CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido permitiu a produção, caracterização e realização de testes catalíticos de diferentes e inovadores catalisadores para desoxigenação do ácido oleico ou materiais graxos

A utilização do método hidrotermal resultou na obtenção de catalisadores de cobalto suportado em carbono com propriedades interessantes e superiores às obtidas na síntese de catalisador similar por métodos mais convencionais, como dispersão homogênea e pequeno diâmetro médio das partículas metálicas. Destaca-se o emprego do método de carbonização-impregnação *one-pot*, para obtenção do catalisador  $\text{Co}_3/\text{CH}_{\text{op}}$ , que apresentou alta atividade catalítica para a desoxigenação do ácido oleico, mesmo em condições com menor disponibilidade de  $\text{H}_2$ , como resultado da combinação das partículas de cobalto bem distribuídas e pequenas e da presença de grupos funcionais oxigenados em sua superfície. Nas condições reacionais empregadas, obteve-se conversão de 100 % m/m e obtenção de 100 % de HCs nos produtos líquidos. Além das excelentes propriedades do catalisador final, o método *one-pot* apresenta potencial para ser utilizado em larga escala e para sintetizar outros catalisadores.

Conclui-se também que a utilização dos precursores de cobalto e nióbio em uma mesma solução para realizar a síntese *one-pot* de catalisadores bifuncionais ocasiona a interação entre os metais, resultando em materiais com baixa disponibilidade de sítios ativos de cobalto. Além disso, a síntese *in situ* do fosfato de nióbio na superfície do carvão proposta não foi realizada com sucesso. Os resultados das caracterizações dos sólidos mostraram que o fosfato de nióbio não foi formado em nenhuma situação, além do fato de que os tratamentos com agentes fosforados resultavam também na diminuição dos sítios ativos de cobalto.

Entretanto, o tratamento do material de nióbio em carbono ( $\text{Nb}/\text{CH}$ ) com ácido fosfórico, seguido da impregnação do cobalto pelo método incipiente, se mostrou um método eficiente para produzir catalisadores bifuncionais de cobalto e nióbio, com alta densidade de grupos oxigenados. O catalisador  $\text{CoNbP1}/\text{CH}_{\text{iw}}$  apresentou 100 % m/m de conversão de ácido oleico e 100 % de rendimento de HCs nos produtos líquidos. Além disso, nas condições empregadas, obtiveram-se 3,5 % de rendimento em isoalcanos, mostrando a capacidade desse catalisador de realizar reações de isomerização, como consequência da presença de sítios ácidos de Bronsted.

Nesse sentido, pode-se concluir que o catalisador Co<sub>3</sub>/CH<sub>op</sub> tem grande potencial para ser aplicado em processos de hidroprocessamento catalítico de óleos e ácidos graxos, para produção de bio-hidrocarbonetos saturados e lineares, principalmente, que podem ser utilizados como biocombustíveis *drop-in*. O catalisador CoNbP1/CH<sub>iw</sub> também apresentou excelente performance para a obtenção de bio-hidrocarbonetos via desoxigenação catalítica do ácido oleico, com a propriedade adicional de favorecer a produção de isoalcanos, importantes para formulação de biocombustíveis de aviação.

Como perspectiva para futuros trabalhos, a otimização das condições reacionais, como temperatura e tempo reacional, deve ser estudada, de maneira a aumentar o rendimento em HCs ramificados. Além disso, deve-se aumentar a incorporação de maior massa de Nb no material, o que resultaria no aumento da quantidade de sítios de Bronsted e de Lewis, em consequência, na obtenção de maiores rendimentos em HCs ramificados. Informações adicionais sobre a acidez dos catalisadores também devem ser estudadas a partir de outras técnicas de caracterização, como a dessorção à temperatura programa de NH<sub>3</sub>. Ressalta-se também que estudos sobre o comportamento desses catalisadores no hidroprocessamento de matérias-primas “reais”, como óleos vegetais e gorduras animais, devem ser realizados para avaliar as eficiências catalíticas nessas condições.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, n. 3, p. 233–271, 2007.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Etanol**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/etanol>>. Acesso em: 8 abr. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **ANP inicia consulta sobre diesel verde**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/noticias/5655-anp-inicia-consulta-sobre-diesel-verde>>. Acesso em: 3 ago. 2020a.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **ANP retoma consulta pública sobre o diesel verde**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/noticias/5842-anp-retoma-consulta-publica-sobre-o-diesel-verde>>. Acesso em: 3 ago. 2020b.

ALTERNATIVE FUELS DATA CENTER. **Renewable Hydrocarbon Biofuels**. Disponível em: <[https://afdc.energy.gov/fuels/emerging\\_hydrocarbon.html](https://afdc.energy.gov/fuels/emerging_hydrocarbon.html)>. Acesso em: 3 ago. 2020.

ARMAROLI, T. et al. Acid sites characterization of niobium phosphate catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 151, n. 1–2, p. 233–243, 2000.

ARUN, N.; SHARMA, R. V.; DALAI, A. K. Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 48, p. 240–255, 2015.

ASTM INTERNATIONAL. Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons. **Annual Book of ASTM Standards**, 2020.

ASTM STANDARDS. Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons. **Annual Book of ASTM Standards**, p. 1–16, 2018.

ATKINSON, J. D. et al. Evolution and impact of acidic oxygen functional groups on activated carbon fiber cloth during NO oxidation. **Carbon**, v. 54, p. 444–453, 2013.

AUROUX, A. et al. Acidity and Basicity. In: KARGE, H. G.; WEITKAMP, J. (Eds.). . **Molecular Sieves**. Springer-Verlag, 2008. v. 6p. 279.

BALL, J. C. et al. Oxidation and Polymerization of Soybean Biodiesel/Petroleum Diesel Blends. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 1, p. 441–449, 2018.

BINIÁK, S. et al. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. **Carbon**, v. 35, n. 12, p. 1799–1810, 1997.

BROWN, A. et al. **Advanced Biofuels – Potential for Cost Reduction**. Disponível em: <[https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2020/02/T41\\_CostReductionBiofuels-11\\_02\\_19-final.pdf](https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2020/02/T41_CostReductionBiofuels-11_02_19-final.pdf)>.

BURG, P.; CAGNIANT, D. Characterization of Carbon Surface Chemistry. In: RADOVIC, L. R. (Ed.). . **Chemistry and Physics of Carbon Volume 30**. CRC Press, 2008. p. 129–169.

BUSCA, G. **Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour**. 1st. ed. Elsevier, 2014.

CHEN, S.; ZHOU, G.; MIAO, C. Green and renewable bio-diesel produce from oil hydrodeoxygenation: Strategies for catalyst development and mechanism. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 101, n. December 2018, p. 568–589, 2019.

CHOUDHARY, T. V.; PHILLIPS, C. B. Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 397, n. 1–2, p. 1–12, 2011.

CORDEIRO, T.; GARATTONI, B. **A verdade sobre o nióbio**. Disponível em: <<https://super.abril.com.br/ciencia/a-verdade-sobre-o-niobio/>>.

CRAWFORD, J. M. et al. Deoxygenation of stearic acid over cobalt-based nax zeolite catalysts. **Catalysts**, v. 9, n. 1, 2019.

DE SOUZA, L. M.; MENDES, P.; ARANDA, D. Assessing the current scenario of the Brazilian biojet market. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 98, n. April, p. 426–438, 2018.

DELDARI, H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins. **Applied Catalysis A: General**, v. 293, n. 1–2, p. 1–10, 2005.

DESIMONI, E. et al. XPS determination of oxygen-containing functional groups on carbon-

fibre surfaces and the cleaning of these surfaces. **Surface and Interface Analysis**, v. 15, n. 10, p. 627–634, 1990.

DINEGA, D. P.; BAWENDI, M. G. A solution-phase chemical approach to a new crystal structure of cobalt. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 38, n. 12, p. 1788–1791, 1999.

DO AMARAL, B. E.; DE REZENDE, D. B.; PASA, V. M. D. Aging and stability evaluation of diesel/ biodiesel blends stored in amber polyethylene bottles under different humidity conditions. **Fuel**, v. 279, n. May, p. 118289, 2020.

DOLIENTE, S. S. et al. Bio-aviation Fuel: A Comprehensive Review and Analysis of the Supply Chain Components. **Frontiers in Energy Research**, v. 8, 10 jul. 2020.

DWIVEDI, G.; SHARMA, M. P. Impact of cold flow properties of biodiesel on engine performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 650–656, 2014.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Combustíveis Renováveis para Uso em Motores do Ciclo Diesel**. Rio de Jan. Disponível em: <[http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-467/NT\\_Combustiveis\\_renovaveis\\_em\\_motORES\\_ciclo\\_Diesel.pdf](http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-467/NT_Combustiveis_renovaveis_em_motORES_ciclo_Diesel.pdf)>.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis: Ano 2018**. Rio de Janeiro: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/Petroleo/Documents/Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis - boletins periódicos/Análise de Conjuntura - Ano 2013.pdf>>.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis: Ano 2019**. Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/Petroleo/Documents/Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis - boletins periódicos/Análise de Conjuntura - Ano 2013.pdf>>.

FIVGA, A. et al. A review on the current state of the art for the production of advanced liquid biofuels. **AIMS Energy**, v. 7, n. 1, p. 46–76, 2019.

FORAITA, S. et al. Controlling Hydrodeoxygenation of Stearic Acid to n-Heptadecane and n-Octadecane by Adjusting the Chemical Properties of Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Catalyst. **ChemCatChem**, v. 9, n. 1, p. 195–203, 2017.

GAI, C. et al. Facile one-pot synthesis of iron nanoparticles immobilized into the porous hydrochar for catalytic decomposition of phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 204, p. 566–576, 2017.

GAI, C. et al. Highly dispersed nickel nanoparticles supported on hydrochar for hydrogen-rich syngas production from catalytic reforming of biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 183, n. December 2018, p. 474–484, 2019.

GALADIMA, A.; MURAZA, O. Catalytic upgrading of vegetable oils into jet fuels range hydrocarbons using heterogeneous catalysts: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 29, p. 12–23, 2015.

GARCÍA, A. et al. Easy synthesis of ordered mesoporous carbon containing nickel nanoparticles by a low temperature hydrothermal method. **Carbon**, v. 51, n. 1, p. 410–418, 2013.

GOSSELINK, R. W. et al. Reaction pathways for the deoxygenation of vegetable oils and related model compounds. **ChemSusChem**, v. 6, n. 9, p. 1576–1594, 2013.

GUTIÉRREZ-ANTONIO, C. et al. A review on the production processes of renewable jet fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, n. October 2016, p. 709–729, 2017.

HASEEB, A. S. M. A. et al. Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review. **Fuel**, v. 90, n. 3, p. 922–931, 2011.

HE, M. et al. Direct conversion of cellulose into isosorbide over Ni doped NbOPO<sub>4</sub> catalysts in water. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 25, p. 10292–10299, 2020.

HERRERO, M. et al. Nanosize cobalt oxide-containing catalysts obtained through microwave-assisted methods. **Catalysis Today**, v. 128, n. 3- 4 SPEC. ISS., p. 129–137, 2007.

HOEKMAN, S. K. et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 143–169, 2012.

HU, B.; ZHU, H.-Z.; YU, S.-H. Hydrothermally Synthesized Carbonaceous Nanocomposites. In: TITIRICI, M.-M. (Ed.). . **Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes**. Wiley, 2013. p. 101–121.

ICAO. On Board: A sustainable future. 2017.

IEA BIOENERGY. **Commercializing Liquid Biofuels from Biomass**. Disponível em: <<https://demoplants.bioenergy2020.eu/>>. Acesso em: 3 dez. 2020.

JANDA, K.; KRISTOUFEK, L.; ZILBERMAN, D. Biofuels: Review of Policies and Impacts. **CUDARE Working Papers**, 2011.

KAMBO, H. S.; DUTTA, A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 359–378, 2015.

KARATZOS, S. et al. Drop-in biofuel production via conventional (lipid/fatty acid) and advanced (biomass) routes. Part I. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 11, n. 2, p. 344–362, 2017.

KHAN, S. et al. **A review on deoxygenation of triglycerides for jet fuel range hydrocarbons** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* Elsevier B.V., , 1 jun. 2019.

KIM, S. K. et al. Production of renewable diesel via catalytic deoxygenation of natural triglycerides: Comprehensive understanding of reaction intermediates and hydrocarbons. **Applied Energy**, v. 116, p. 199–205, 2014.

KON, K. et al. Hydrodeoxygenation of fatty acids and triglycerides by Pt-loaded Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts. **Catalysis Science and Technology**, v. 4, n. 10, p. 3705–3712, 2014.

LI, J. et al. Morphological evolution of Co phosphate and its electrochemical and photocatalytic performance. **CrystEngComm**, v. 20, n. 43, p. 6982–6988, 2018a.

LI, M.; LI, W.; LIU, S. Hydrothermal synthesis, characterization, and KOH activation of carbon spheres from glucose. **Carbohydrate Research**, v. 346, n. 8, p. 999–1004, 2011.

LI, X. et al. Heterogeneous sulfur-free hydrodeoxygenation catalysts for selectively upgrading the renewable bio-oils to second generation biofuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. October 2017, p. 3762–3797, 2018b.

LI, X. et al. Efficient conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural over niobia/carbon composites. **Chemical Engineering Journal**, v. 332, p. 528–536, 2018c.

LIU, J. et al. Metallic cobalt nanoparticles imbedded into ordered mesoporous carbon: A non-



precious metal catalyst with excellent hydrogenation performance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 505, p. 789–795, 2017.

LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J. **Biocombustíveis: volume 1**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2012.

MATOS, I.; BERNARDO, M.; FONSECA, I. Porous carbon: A versatile material for catalysis. **Catalysis Today**, v. 285, p. 194–203, 2017.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Usos de Biodiesel no Brasil e no Mundo. p. 25–31, 2015.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. RenovaBio - Nota Explicativa sobre a Proposta de Criação da Política Nacional de Biocombustíveis. . 2017, p. 1–138.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Percentual obrigatório de biodiesel sobe para 12%**. Disponível em: <[http://www.mme.gov.br/todas-as-noticias/-/asset\\_publisher/pdAS9IcdBICN/content/percentual-obrigatorio-de-biodiesel-sobe-para-12->](http://www.mme.gov.br/todas-as-noticias/-/asset_publisher/pdAS9IcdBICN/content/percentual-obrigatorio-de-biodiesel-sobe-para-12->)>. Acesso em: 21 maio. 2020.

MOREIRA, J. DE B. D. **SÍNTESE DE BIOCMBUSTÍVEIS DROP-IN A PARTIR DE ÓLEO DE POLPA DE MACAÚBA UTILIZANDO CATALISADOR À BASE DE CARBONO**. Universidade Federal de Minas Gerais, 2018.

MOREIRA, J. DE B. D.; REZENDE, D. B. DE; PASA, V. M. D. Deoxygenation of Macauba acid oil over Co-based catalyst supported on activated biochar from Macauba endocarp: A potential and sustainable route for green diesel and biokerosene production. **Fuel**, v. 269, p. 117253, 2020.

MORENO-CASTILLA, C.; LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; CARRASCO-MARÍN, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. **Carbon**, v. 38, n. 14, p. 1995–2001, 2000.

NAIK, S. N. et al. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 2, p. 578–597, 2010.

NIZAMUDDIN, S. et al. An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, n. February, p. 1289–1299, 2017.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 12, p. 3603–3624, 1999.

OCHOA-HERNÁNDEZ, C. et al. Hydrocarbons production through hydrotreating of methyl esters over Ni and Co supported on SBA-15 and Al-SBA-15. **Catalysis Today**, v. 210, p. 81–88, 2013.

OH, Y. K. et al. Recent developments and key barriers to advanced biofuels: A short review. **Bioresource Technology**, v. 257, n. February, p. 320–333, 2018.

OKAZAKI, S. et al. The Effect of Phosphoric Acid Treatment on the Catalytic Property of Niobic Acid. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 60, n. 1, p. 37–41, 1987.

ORDOMSKY, V. V. et al. Glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural over phosphate catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 300, p. 37–46, 2013.

PALANKOEV, T. A.; DEMENTIEV, K. I.; KHADZHIEV, S. N. Promising Processes for Producing Drop-in Biofuels and Petrochemicals from Renewable Feedstock (Review). **Petroleum Chemistry**, v. 59, n. 4, p. 438–446, 2019.

PATTANAIK, B. P.; MISRA, R. D. Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 545–557, 2017.

PENG, B. et al. Manipulating catalytic pathways: Deoxygenation of palmitic acid on multifunctional catalysts. **Chemistry - A European Journal**, v. 19, n. 15, p. 4732–4741, 2013.

PRAUCHNER, M. J. et al. Structural evolution of Eucalyptus tar pitch-based carbons during carbonization. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, n. 1, p. 53–61, 2005.

QIU, T. et al. The preparation of synthetic graphite materials with hierarchical pores from lignite by one-step impregnation and their characterization as dye absorbents. **RSC Advances**, v. 9, n. 22, p. 12737–12746, 2019.

RENZ, M. Hydrothermal Carbonization and Its Role in Catalysis. In: SELS, B.; VAN DE VOORDE, M. (Eds.). . **Nanotechnology in Catalysis: Applications in the Chemical Industry, Energy Development, and Environment Protection**. 1st. ed. Wiley-VCH, 2017.

p. 715–752.

RICHTER, S. et al. Paths to alternative fuels for aviation. **CEAS Aeronautical Journal**, v. 9, n. 3, p. 389–403, 1 set. 2018.

ROGERS, K. A.; ZHENG, Y. Selective Deoxygenation of Biomass-Derived Bio-oils within Hydrogen-Modest Environments: A Review and New Insights. **ChemSusChem**, v. 9, n. 14, p. 1750–1772, 2016.

SAFA GAMAL, M. et al. Solvent-free catalytic deoxygenation of palm fatty acid distillate over cobalt and manganese supported on activated carbon originating from waste coconut shell. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 144, n. May, 2019.

SAMIKANNU, A. et al. Highly dispersed NbOPO<sub>4</sub>/SBA-15 as a versatile acid catalyst upon production of renewable jet-fuel from bio-based furanics via hydroxyalkylation-alkylation (HAA) and hydrodeoxygenation (HDO) reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 272, n. July 2019, p. 118987, 2020.

SCALDAFERRI, C. A.; PASA, V. M. D. Hydrogen-free process to convert lipids into bio-jet fuel and green diesel over niobium phosphate catalyst in one-step. **Chemical Engineering Journal**, v. 370, n. November 2018, p. 98–109, 2019a.

SCALDAFERRI, C. A.; PASA, V. M. D. Production of jet fuel and green diesel range biohydrocarbons by hydroprocessing of soybean oil over niobium phosphate catalyst. **Fuel**, v. 245, n. December 2018, p. 458–466, 2019b.

SCHREIBER, M. W. et al. Hydrodeoxygenation of fatty acid esters catalyzed by Ni on nano-sized MFI type zeolites. **Catalysis Science and Technology**, v. 6, n. 22, p. 7976–7984, 2016.

SINGH, D. et al. Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review. **Fuel**, v. 253, n. May, p. 60–71, 2019.

SINGH, D.; SUBRAMANIAN, K. A.; GARG, M. O. Comprehensive review of combustion, performance and emissions characteristics of a compression ignition engine fueled with hydroprocessed renewable diesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, n. March 2017, p. 2947–2954, 2018.

SRIFA, A. et al. Roles of monometallic catalysts in hydrodeoxygenation of palm oil to green diesel. **Chemical Engineering Journal**, v. 278, p. 249–258, 2015.

SUN, Q.; AUROUX, A.; SHEN, J. Surface acidity of niobium phosphate and steam reforming of dimethoxymethane over CuZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbP complex catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 244, n. 1, p. 1–9, 2006.

TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1- 4 SPEC., p. 65–77, 2003.

TELES, C. A. et al. Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors and model compounds using niobia supported Pd catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 238, n. April, p. 38–50, 2018.

UBRABIO. **Plataforma de Bioquerosene pode inserir Zona da Mata na bioeconomia.** Disponível em: <<https://ubrablo.com.br/2018/06/05/plataforma-de-bioquerosene-pode-inserir-zona-da-mata-na-bioeconomia/>>. Acesso em: 4 ago. 2020.

VAN DYK, S. et al. **“DROP-IN” BIOFUELS: The key role that co-processing will play in its production.**

VÁSQUEZ, M. C.; SILVA, E. E.; CASTILLO, E. F. Hydrotreatment of vegetable oils: A review of the technologies and its developments for jet biofuel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 105, p. 197–206, 2017.

WANG, C. et al. High quality diesel-range alkanes production via a single-step hydrotreatment of vegetable oil over Ni/zeolite catalyst. **Catalysis Today**, v. 234, p. 153–160, 2014.

WANG, N.; CHEN, Z.; LIU, L. Acid catalysis dominated suppression of xylose hydrogenation with increasing yield of 1,2-pentanediol in the acid-metal dual catalyst system. **Applied Catalysis A: General**, v. 561, n. May, p. 41–48, 2018.

WANG, W.; LIU, C. J.; WU, W. Bifunctional catalysts for the hydroisomerization of: N - alkanes: The effects of metal-acid balance and textural structure. **Catalysis Science and Technology**, v. 9, n. 16, p. 4162–4187, 2019.

WEI, H. et al. Renewable bio-jet fuel production for aviation: A review. **Fuel**, v. 254, 15 out. 2019.

WU, G. et al. Construction of bifunctional co/h-zsm-5 catalysts for the hydrodeoxygenation of stearic acid to diesel-range alkanes. **ChemSusChem**, v. 11, n. 13, p. 2179-2188, 2018a.

WU, Q. et al. Carbon composite materials with ordered mesoporous structures from straw: Hydrothermal preparation and application as catalysts. **Nanotechnology**, v. 29, n. 38, 2018b.

WU, Q. et al. Ni-doped mesoporous carbon obtained from hydrothermal carbonization of cellulose and their catalytic hydrogenation activity study. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 10, p. 7900–7910, 2018c.

XIA, Q. et al. Direct hydrodeoxygenation of raw woody biomass into liquid alkanes. **Nature Communications**, v. 7, p. 1–10, 2016a.

XIA, Q. et al. Cooperative catalysis for the direct hydrodeoxygenation of vegetable oils into diesel-range alkanes over Pd/NbOPO<sub>4</sub>. **Chemical Communications**, v. 52, n. 29, p. 5160–5163, 2016b.

XIAO, H. et al. Preparation of broccoli-like ferromagnetic cobalt microstructures with superior coercivity: Via an aqueous reduction strategy. **RSC Advances**, v. 6, n. 70, p. 66152–66160, 2016.

XIONG, H.; PHAM, H. N.; DATYE, A. K. A facile approach for the synthesis of niobia/carbon composites having improved hydrothermal stability for aqueous-phase reactions. **Journal of Catalysis**, v. 302, p. 93–100, 2013.

YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 46, p. 218–235, 2015.

YAN, N. et al. Synthesis of Novel Two-Phase Co @ SiO<sub>2</sub> Nanorattles with High Catalytic Activity. **Inorganic chemistry**, v. 53, p. 9073–9079, 2014.

YUAN, C. Z. et al. Cobalt phosphate nanoparticles decorated with nitrogen-doped carbon layers as highly active and stable electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 21, p. 8155–8160, 2016.

ZAWADZKI, J. An infrared study of acid sites on carbons by pyridine adsorption. **Carbon**, v. 26, n. 5, p. 627–633, 1988.

ZHANG, Z. et al. Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review. **Energy**, v. 171, p. 581–598, 2019.

ZHOU, Y. et al. Temperature-tuned selectivity to alkanes or alcohol from ethyl palmitate deoxygenation over zirconia-supported cobalt catalyst. **Fuel**, v. 278, n. June, p. 118295, 2020.

ZHU, L. W. et al. Preparation of the Nb-P/SBA-15 catalyst and its performance in the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. **Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 45, n. 6, p. 651–659, 2017.

## ANEXOS

Figura A 1. Curvas termogravimétricas dos catalisadores antes de serem submetidos ao processo de decomposição térmica.

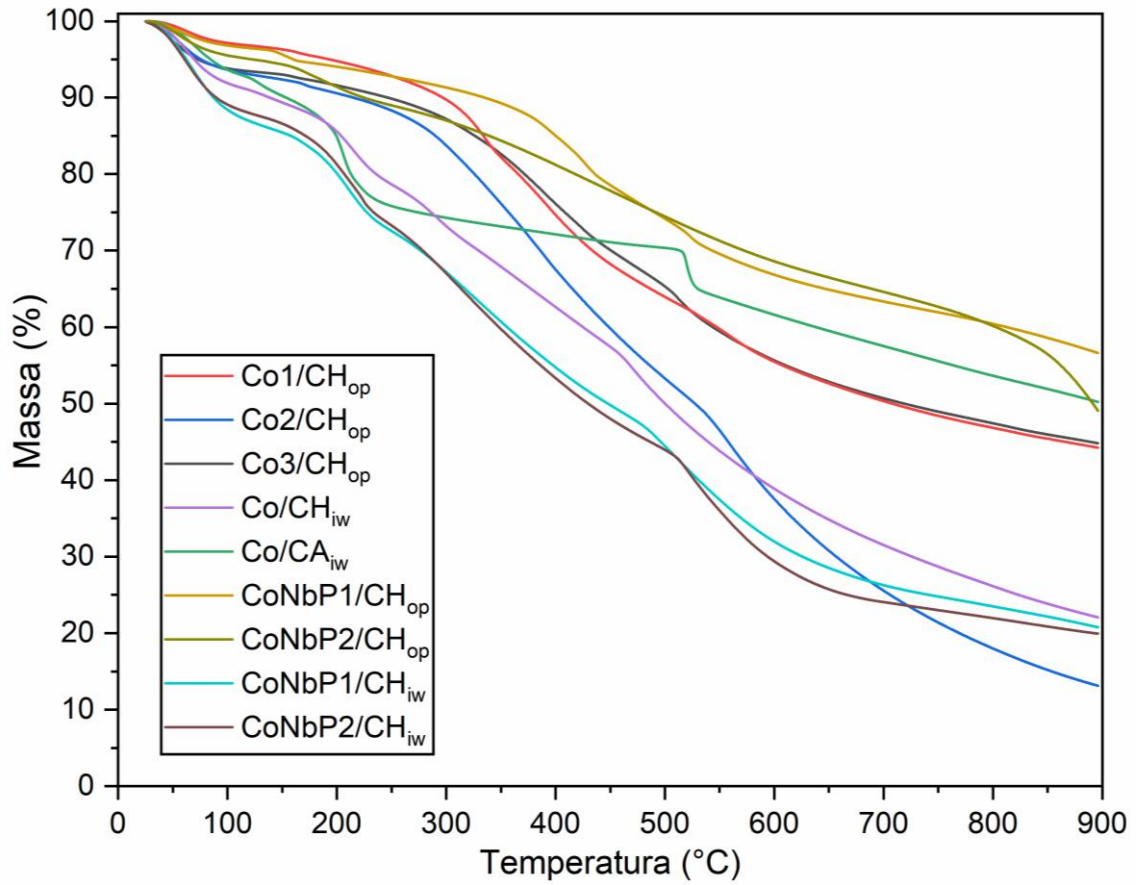






Figura A 3. Espectros de transmissão na região do IV médio dos catalisadores após ensaio de adsorção de piridina.

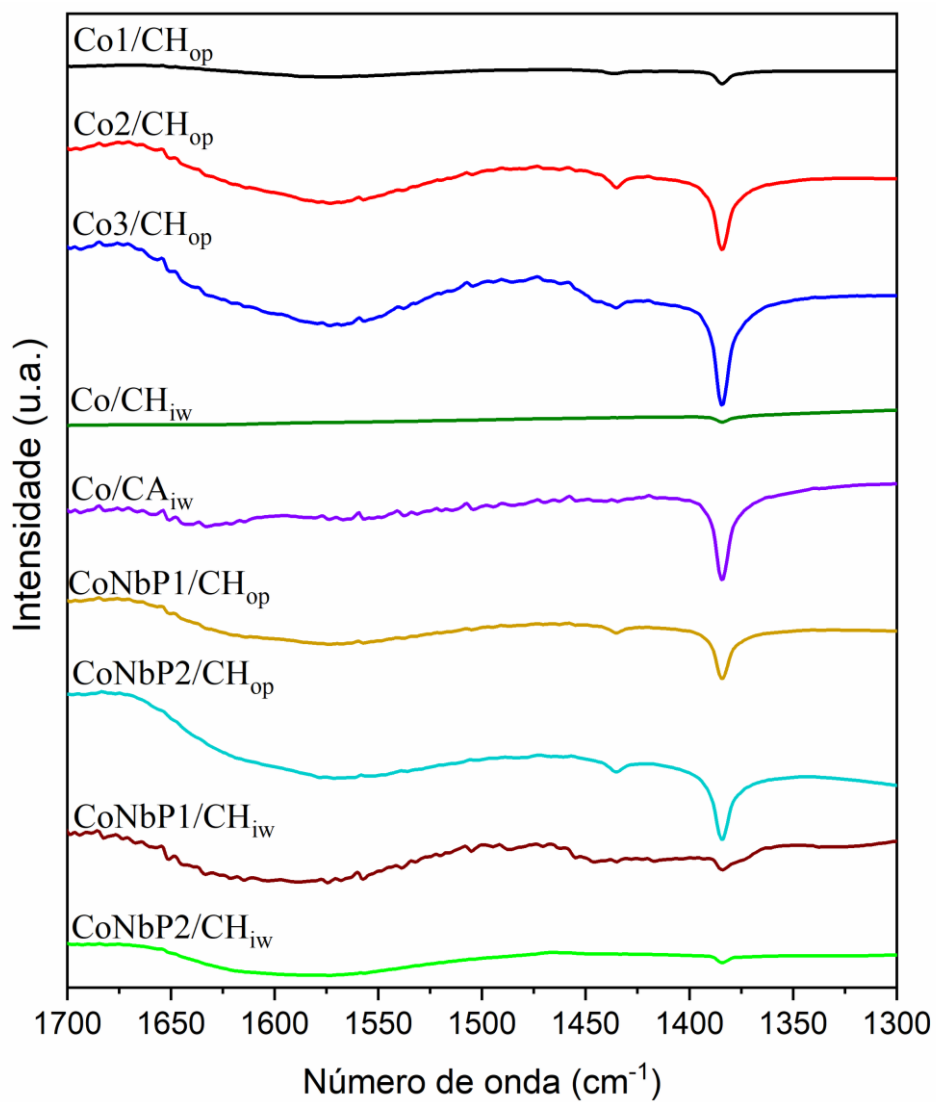


Figura A 4. Curva de calibração para quantificação de ácidos graxos livres (AGLs) por espectroscopia na região do infravermelho médio.

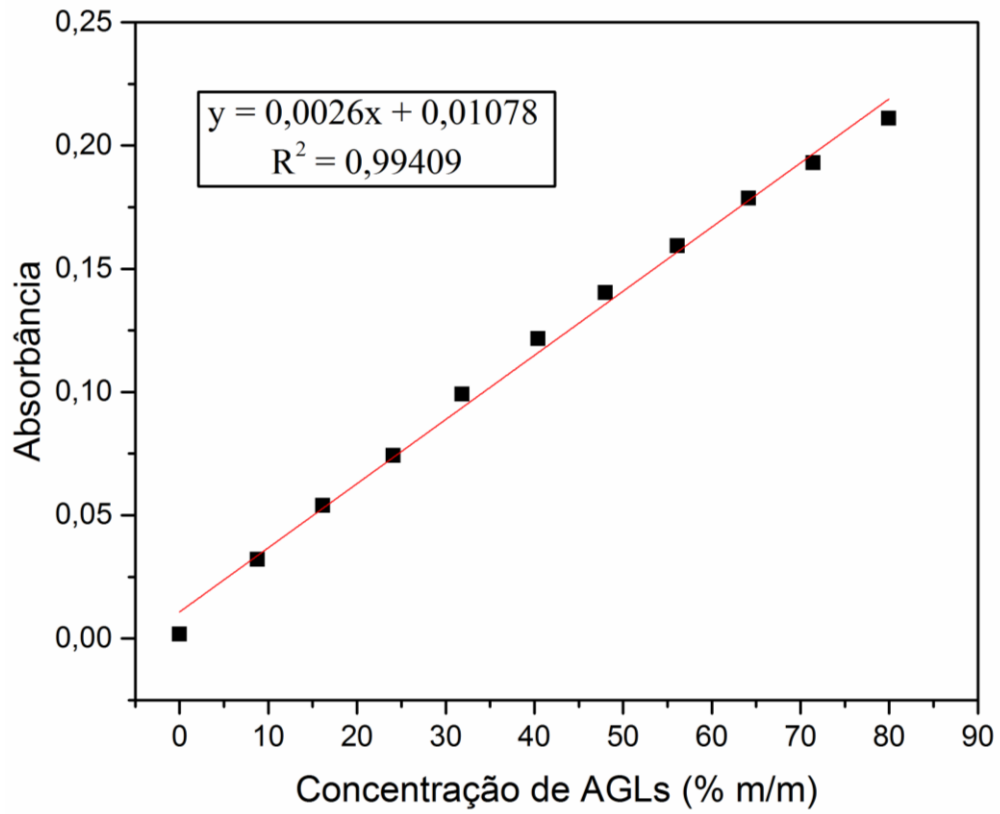


Figura A 5. Cromatogramas de íons dos produtos das reações realizadas na presença de solvente (decano), com 30 bar de  $H_2$ , a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , por 3h. Os picos identificados por CX correspondem aos HCs lineares com X carbonos, os picos identificados por asterisco (\*) são relativos a subprodutos da etapa de derivatização da amostra e os picos identificados com CX# são relativos a compostos oxigenados.

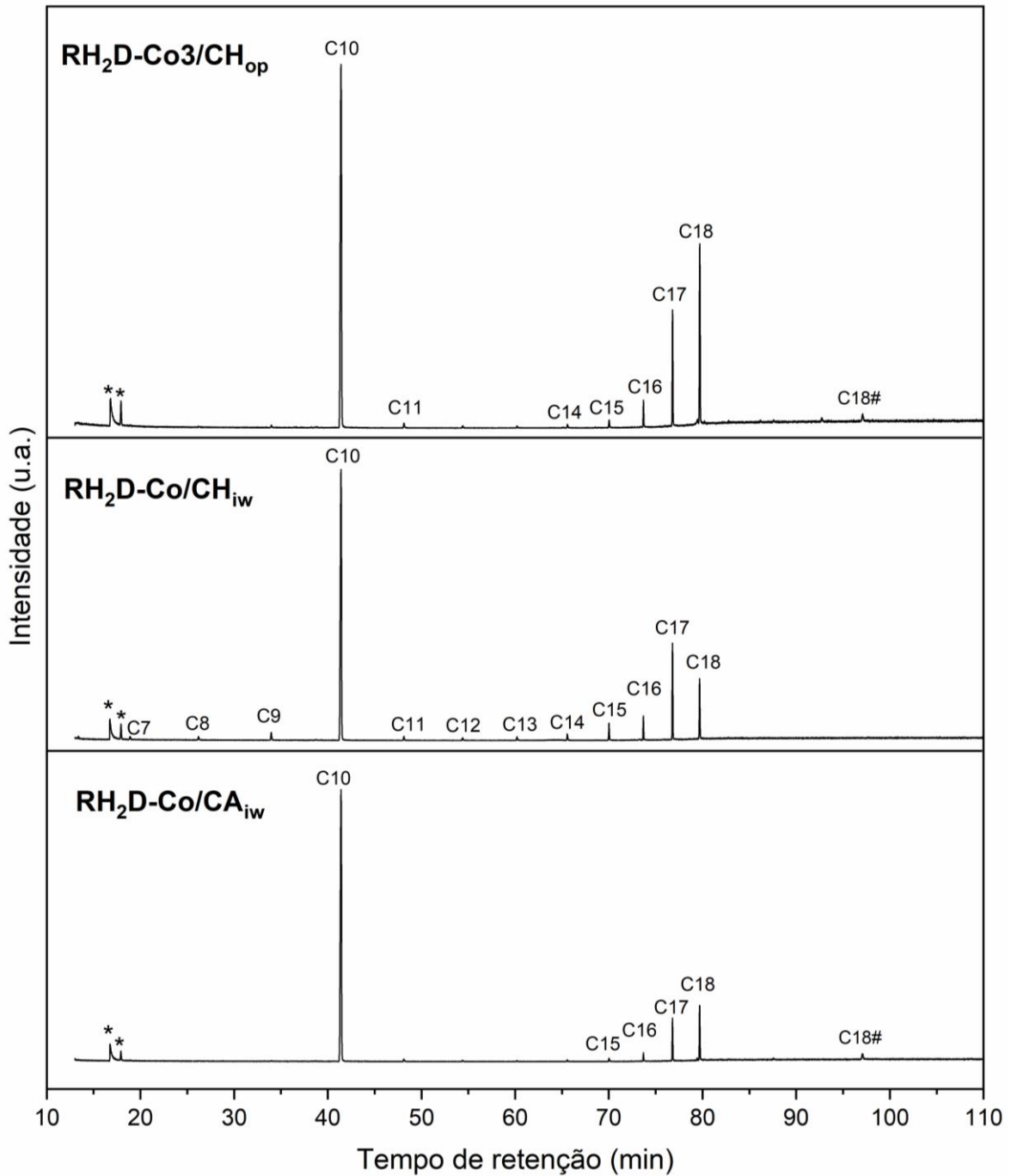


Figura A 6. Cromatogramas de íons dos produtos das reações realizadas sem solvente, com 30 bar de H<sub>2</sub>, a 350 °C, por 3h. Os picos identificados por CX correspondem aos HCs lineares com X carbonos, os picos identificados por asterisco (\*) são relativos a subprodutos da etapa de derivatização da amostra e os picos identificados com CX# são relativos a compostos oxigenados,

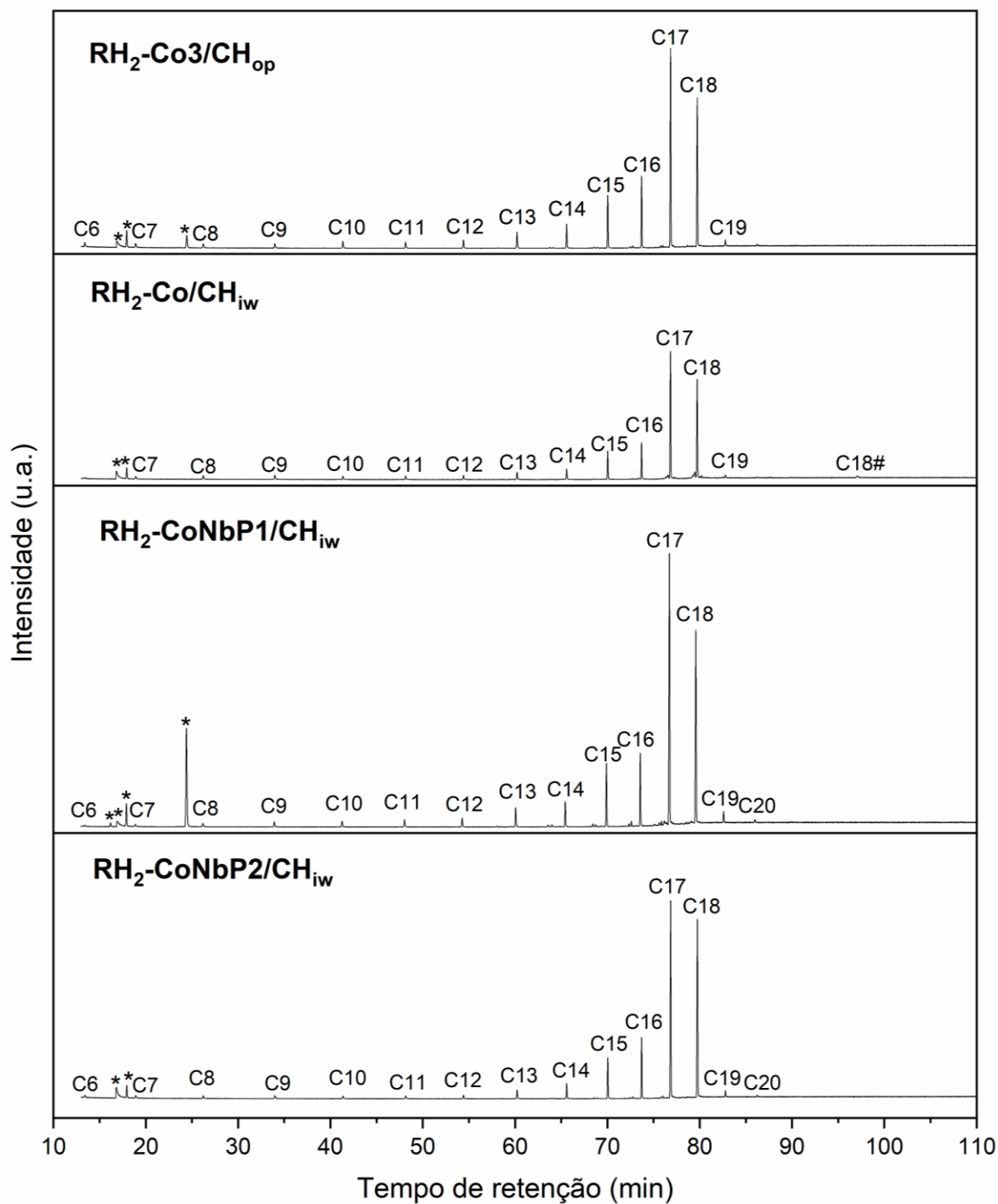


Tabela A 1. Compostos identificados e áreas associadas aos picos obtidos pela análise de CG-EM para os produtos das reações realizadas com solvente, com 30 bar H<sub>2</sub>, 350 °C e por 3h.

	Área <sup>a</sup> (%)			Nome do composto
	Co1/CH <sub>op</sub>	Co/CH <sub>iw</sub>	Co/CA <sub>iw</sub>	
	0	1	0	Hexano
	0	1,9	0	Heptano
	0	1,61	0	Octano
	0	4,32	0	Nonano
	Solvente	Solvente	Solvente	Decano
	1,23	1,85	2,52	Undecano
	0,57	1,32	1,12	Dodecano
	0,64	1,97	0,82	Tridecano
	1,03	2,90	1,18	Tetradecano
	2,15	6,72	2,53	Pentadecano
	6,51	9,52	6,08	Hexadecano
	29,91	41,07	30,07	Heptadecano
	0	0	1,57	Octadeceno
	55,22	25,82	46,94	Octadecano
	2,74	0	7,17	Ácido octadecanoico (esteárico) sililado <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Picos associados a compostos associados ao excesso de agente derivatizante e de solvente foram desconsiderados.

<sup>b</sup> Compostos oxigenados

Tabela A 2. Compostos identificados e áreas associadas aos picos obtidos pela análise de CG-EM para os produtos das reações realizadas sem solvente, com 30 bar H<sub>2</sub>, 350 °C e por 3h.

Área (%)				Nome do composto
Co1/CH <sub>op</sub>	Co/CH <sub>iw</sub>	CoNbP1/CH <sub>iw</sub>	CoNbP2/CH <sub>iw</sub>	
0,66	0	0,16	0,46	Hexano
0,71	0,86	0,29	0,51	Heptano
0,77	1,15	0,54	0,58	Octano
0,82	1,55	0,79	0,62	Nonano
1,34	1,07	0,89	0,53	Decano
1,07	1,08	1,05	0,53	Undecano
1,46	1,10	1,28	0,64	Dodecano
0	0	0,12	0	3-Metil-dodecano
2,74	2,16	2,76	1,60	Tridecano
0,16	0	0,26	0	2-Metil-tridecano
0,11	0	0,25	0	3-Metil-tridecano
3,91	2,84	3,42	2,56	Tetradecano
0,22	0,12	0,37	0,18	2-Metil-tetradecano
0,13	0	0,21	0,14	3-Metil-tetradecano
8,78	7,24	8,34	6,79	Pentadecano
0,19	0	0,27	0	2-Metil-pentadecano
0,24	0,16	0,60	0,22	3-Metil-pentadecano
0	0,23	0	0	Hexadeceno
11,22	9,25	9,05	9,88	Hexadecano
0,32	0,23	0,36	0	2-Metil-hexadecano
0,26	0,12	0,44	0,23	3-Metil-hexadecano
0	1,58	0,32	0	Heptadeceno
35,80	35,81	38,45	37,11	Heptadecano
0	0,27	0	0	14-Hexadecenal <sup>b</sup>
0,20	0	0,15	0	2-Metil-heptadecano

0	0	0,22	0	3-Metil-heptadecano
0	1,95	0	0	Octadeceno
27,97	29,39	27,57	36,11	Octadecano
0	0,46	0	0	15-Heptadecenal <sup>b</sup>
0,92	0,75	1,39	1,06	Nonadecano
0	0	0,45	0,25	Icosano
0	0,63	0	0	Ácido octadecanoico (esteárico) sililado <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Picos associados a compostos associados ao excesso de agente derivatizante e de solvente foram desconsiderados.

<sup>b</sup> Compostos oxigenados